

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет МИСИС»

На правах рукописи

Главатских Мария Владимировна

НОВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-Cu С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ

Научная специальность 2.6.1 — «Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

к.т.н., доцент Поздняков Андрей Владимирович

Москва - 2025

Содержание

Введение	5
1 Аналитический обзор литературы	13
1.1 Анализ фазовых равновесий	13
1.1.1 Диаграмма состояния системы Al-Zn-Mg	13
1.1.2 Диаграмма Al-Zn-Mg-Cu	17
1.1.3 Диаграммы Al-PЗМ	21
1.1.3.1 Диаграмма Al-Zr	21
1.1.3.2 Диаграмма Al-Y	23
1.1.3.3 Диаграмма Al-Er	25
1.2 Структура и свойства литейных и деформируемых сплавов Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu	27
Выводы по обзору литературы	31
2 Объекты и методики исследований	33
2.1 Объекты исследования	33
2.2 Термодинамические расчеты	34
2.3 Плавка и литье	34
2.4 Подготовка образцов для исследования микроструктуры	34
2.5 Микроструктурные исследования и фазовый анализ	35
2.5.1 Сканирующая электронная микроскопия и оптический микроскоп	35
2.5.2 Просвечивающая электронная микроскопия	35
2.5.3 Рентгенофазовый анализ	35
2.5.4 Термический анализ	36
2.5.5 Атомная томография	36
2.6 Термическая обработка и прокатка	36
2.7 Определение литейных свойств	37
2.8 Определение механических свойств	37
2.8.1 Испытания на растяжение	37
2.8.2 Измерение твердости	38
2.8.3 Испытание на сжатие	38
2.8.4 Испытание на износостойкость	39
2.9 Определение физических и коррозионных свойств	39
2.9.1 Испытания на электрохимическую коррозионную стойкость	39

2.9.2 Испытания на межкристаллитную коррозию	39
2.9.3 Определение плотности	39
2.9.4 Определение коэффициента термического расширения.....	40
3 Структура и свойства сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-0,2Zr-(0,8Mn) легированных иттрием или эрбием.....	41
3.1 Микроструктура и фазовый состав слитков.....	43
3.2 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой.....	50
3.3 Упрочнение при старении и свойства на сжатие.....	53
3.4 Структура и свойства после термомеханической обработки	56
4 Структура и свойства сплавов Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-0,2Zr легированных иттрием или эрбием.....	64
4.1 Микроструктура и фазовый состав слитков.....	66
4.2 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой.....	74
4.3 Упрочнение при старении, свойства на растяжение и коррозионная стойкость	79
4.4 Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке.....	85
4.5 Структура и свойства после термомеханической обработки	93
4.6 Выводы по Главе 4.....	95
5 Структура и свойства сплавов Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr легированных иттрием или эрбием	97
5.1 Микроструктура и фазовый состав слитков.....	99
5.2 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой.....	104
5.3 Упрочнение при старении, свойства на растяжение и коррозионная стойкость	107
5.3.1 Одноступенчатое старение.....	107
5.3.2 Ретроградное старение	111
5.3.3 Коррозионная стойкость	119
5.4 Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке.....	121
5.5 Структура и свойства после термомеханической обработки	124
5.5.1 Рекристаллизационное поведение	124
5.5.2 Одноступенчатое старение листов после рекристаллизационного отжига и закалки	127
5.5.3 Ретроградное старение листов и коррозионная стойкость	130
5.6 Характеристики физических и эксплуатационных свойств новых сплавов.....	133
5.7 Техничко-экономическое пояснение	137
5.8 Выводы по Главе 5.....	138
Выводы по работе.....	140

Список используемых источников	143
Приложение А.....	158
Приложение Б	159

Введение

Актуальность работы

Алюминиевые сплавы широко применяются в промышленности благодаря хорошему комплексу механических, физических, коррозионных и технологических свойств. При этом, практически нет сплавов, которые одновременно обладали бы высокими литейными свойствами, технологичностью при обработке давлением и повышенными прочностными характеристиками. Так сплавы системы Al-Si имеют наилучшие литейные свойства, но невысокую прочность особенно при повышении температуры. Недостаток сплавов матричного типа, т.е. практически всех остальных алюминиевых сплавов, кроме низких литейных свойств, их невысокая жаропрочность.

Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu имеют низкую технологичность при литье, жаропрочность и коррозионную стойкость. Такие недостатки необходимо устранять как для литейных, так и для деформируемых сплавов. Литейные и деформируемые-свариваемые сплавы системы Al-Zn-Mg обладают повышенной технологичностью при литье и сварке плавлением, но уступают по прочностным характеристикам. Согласно литературным данным максимальная прочность достигается при высоком соотношении Zn/Mg, но при этом технологичность при литье и коррозионная стойкость весьма низки.

Развитие техники требует материалов с более высоким уровнем свойств, чем могут обеспечить стандартные промышленные сплавы. Литейные сплавы повышенной прочности необходимы, в частности, для аддитивных технологий, например, селективного лазерного плавления. Решая задачи повышения прочностных свойств деформируемых алюминиевых сплавов, в прошлом веке был создан ряд материалов с малой добавкой Sc, однако, эта малая добавка в десятых долях процента увеличивает цену полуфабрикатов более чем на порядок. В настоящее время необходим поиск альтернативных легирующих элементов и систем легирования, обеспечивающих уровень свойств скандий-содержащих сплавов, но исключающих использование скандия или минимизирующих его содержание. Добавка скандия вместе с цирконием в алюминиевые сплавы обеспечивает термически стабильное дисперсионное упрочнение в процессе отжига слитков. Многолетние исследования показали, что ряд редкоземельных металлов, таких как иттрий, эрбий, иттербий, гадолиний, гафний и т.д., как замена дорогостоящего скандия могут обеспечивать аналогичный эффект упрочнения. Кроме того, Y, Er, Yb, Gd были

представлены не как малые добавки, а как основные легирующие элементы, выполняющие три эффективные роли в обеспечении высокого уровня эксплуатационных характеристик алюминиевых сплавов. Данные элементы совместно с цирконием и титаном приводят к дополнительному модифицированию зеренной структуры (1); совместно с медью образуют дисперсную термически стабильную эвтектику (2), повышая технологичность при литье и внося вклад в прочность; совместно с цирконием повышают прочностные характеристики за счет образования дисперсоидов при гомогенизации перед закалкой слитков (3). Разработка новых сплавов с заданными свойствами требует понимания процессов формирования структуры на всех этапах технологических процессов и зависимости структурных параметров от состава.

Цель работы состоит в установлении закономерностей структурообразования при литье и термомеханической обработке сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu легированных иттрием или эрбием для создания новых высокотехнологичных и жаропрочных литейных и деформируемых материалов.

Основная задача диссертационного исследования заключается в определении закономерностей эволюции структуры при кристаллизации, термической, деформационной обработках сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu с редкоземельными металлами иттрием или эрбием в области соотношения Zn/Mg равного 1 и дополнительно легированных Zr, Mn, Sr с целью разработки сплавов, имеющих высокие литейные свойства, технологичность при обработке давлением и улучшенные механические характеристики при комнатной и повышенной температурах. Новые композиции должны сочетать в себе одновременно все достоинства и литейного и деформируемого сплава. Иными словами необходимо так подобрать композицию, чтобы при максимальном легировании обеспечить высокую долю эвтектики для литейных свойств и при этом, чтобы сплав демонстрировал технологическую пластичность.

Для решения задачи разработки новых высокотехнологичных материалов проведено комплексное исследование, включающее анализ фазовых равновесий при кристаллизации, особенности эволюции литой структуры в процессе гомогенизационного отжига перед закалкой и последующего старения, а также в процессе термомеханической обработки, начиная с базовых сплавов заканчивая сложнолегированными композициями. Проведен анализ влияния примесей железа и кремния и легирующих элементов на фазовый состав, эффект упрочнения при термической и деформационной обработках, технологичность при литье и обработке давлением, коррозионные свойства. Выявлены наиболее перспективные композиции для разработки новых высокотехнологичных сплавов и определен комплекс их механических, физических и технологических свойств.

Научная новизна

1. Установлено, что в сплавах Al-Zn-Mg-Cu легированных иттрием или эрбием примесь железа до 0,15% полностью растворяется в фазе $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}(\text{Er})$ кристаллизационного происхождения. Примесь кремния в том же количестве приводит к образованию фазы Mg_2Si , не образуя игольчатых частиц фаз с иттрием или эрбием. Иными словами примеси железа и кремния не являются вредными при легировании сплавов иттрием или эрбием.

2. Легирование марганцем сплавов Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-Y(Er) приводит к повышению твердости в закалённом состоянии за счет дисперсоидов фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, но снижает эффект от старения из-за связывания части меди и цинка в нерастворимую фазу кристаллизационного происхождения $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}(\text{Er})$, в которой растворяется до 12% Zn.

3. В исследованных сплавах Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er) в процессе кристаллизации основные твердорастворные упрочнители Zn/Mg/Cu образуют фазу T(Al,Zn,Mg,Cu) кристаллизационного происхождения, которая при гомогенизации (465-480°C) либо трансформируется в фазу S(Al_2CuMg) (при более чем 3% Zn/Mg/Cu каждого) либо полностью растворяется (при менее чем 3% Zn/Mg/Cu каждого). Полное растворение T фазы приводит к повышению температуры солидуса сплавов до 530°C, что повышает технологичность при прокатке, за счет возможности повышения температуры горячей деформации. Применение второй высокотемпературной ступени гомогенизации к сплавам с 3% Zn/Mg/Cu и меньше приводит к фрагментации и сфероидизации частиц фаз кристаллизационного происхождения и повышению пластичности сплавов.

4. Образование более дисперсных выделений $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ и $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$ в сплавах Al-Zn-Mg-Cu при легировании Y(Er) приводит к формированию микрозеренной структуры в процессе отжига после прокатки. Дополнительное легирование хромом снижает долю рекристаллизованного объема при 350°C практически на порядок за счет дисперсоидов E ($\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$), образованных при гомогенизации слитков.

5. Ретроградное (трехступенчатое) старение сплавов Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er)-Cr позволяет сочетать в новых литейных и деформируемых композициях высокую прочность и коррозионную стойкость за счет перераспределения продуктов старения на границах зерен.

Практическая значимость

1. Деформируемые сплавы Al-4.5Zn-4.5Mg-2.5Cu-Y(Er) после закалки с 465°C и старения при 120°C имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше чем в плакированных листах высокопрочного сплава В95А и прутках свариваемых сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне прутков из сплава В95.

2. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость литейным сплавам Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr и Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr. Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не уступая после старения сплавам АМ5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) новые композиции имеют существенно большую прочность и лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) обеспечивает предел прочности 312-331 МПа и низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см².

3. Новые деформируемые сплавы с 2,5% Zn/Mg/Cu имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналий по пределу прочности, а дюраль по литейным свойствам (свариваемости) и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства (свариваемость). Наибольший предел текучести (319-327 МПа) достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C), при этом ток коррозии составил 0,16-0,82 мкА/см².

4. Новые композиции демонстрируют высокую стойкость к межкристаллитной коррозии, высокую износостойкость (выше сплава АК7ч). Плотность литейных сплавов составляет примерно 2,8 г/см³, а деформируемых – 2,73-2,78 г/см³. Сплав Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина А12ММгН, а термическое расширение сплава Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr находится на уровне силумина АК7ч.

Основные результаты разработок защищены патентом РФ № 2838533 (Приложение А). В качестве обобщения свойств новых сплавов для возможного практического применения можно определить их позиции в группах литейных и деформируемых промышленных сплавов. Новые литейные сплавы имеют низкую склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения как силумины и такую же или большую износостойкость, их прочность, жаропрочность и коррозионная стойкость

находится на уровне или выше самых прочных (АМ5, АЛ24, АК8МЗч) и коррозионностойких (АЛ24) промышленных литейных алюминиевых сплавов. По комплексу характеристик новые литейные сплавы могут быть использованы для получения отливок в автомобилестроении, например, блок цилиндров, что позволит повысить срок службы изделий. Новые деформируемые сплавы по комплексу свойств находятся между свариваемыми и высокопрочными промышленными сплавами, превосходя по всем параметрам (механические, технологические, коррозионные) или не уступая свойствам свариваемых сплавов и уступая высокопрочным только в характеристиках прочности. Такая ниша открывает соответствующие возможные области применения новых деформируемых сплавов.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках успешно завершённого трехлетнего проекта Российского научного фонда «Исследование закономерностей структурообразования и разработка новых высокотехнологичных сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu с редкоземельными металлами». Результаты настоящего исследования использованы как основа для совершенствования структуры и свойств новых алюминиевых сплавов и расширения областей применения и срока службы изделий в рамках реализации проекта продления на 2025-2027 года при финансировании Российским научным фондом. Результаты диссертационного исследования взяты за основы для реализации выпускных квалификационных и научно-квалификационных работ магистров и аспирантов кафедры металловедения цветных металлов. Выявленные особенности влияния состава на структуру и комплекс свойств внедрены в учебный процесс по направлениям подготовки студентов бакалавриата и магистратуры по следующим дисциплинам: Методы исследования свойств металлов и сплавов, Металловедение цветных, редких и драгоценных металлов, Metallic materials: structure, properties and application (Акт о внедрении в Приложении Б).

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности фазового состава, формирования микроструктуры при литье и термомеханической обработке, и изменения механических, технологических и коррозионных свойств новых литейных и деформируемых сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er) при варьировании содержания основных легирующих элементов и легировании Zr, Mn, Cr.

2. Химические составы и режимы термической и деформационной обработок новых сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Y(Er) обеспечивающие достижение

высокого уровня технологичности при литье, прочности, жаропрочности, износостойкости, коррозионной стойкости.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в разработке плана работы, проведении экспериментов, обработке, интерпретации и оформлении результатов в виде научных статей и тезисов докладов.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях:

1. Хомутов М.Г., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Структура и свойства листов сплава Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Ti-Er-Mn. Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: сборник тезисов докладов Открытой школы-конференции стран СНГ (г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 3-7 октября 2022 г.) / отв. ред. А.А. Назаров. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2022. С. 142.
2. Главатских М.В., Барков Р.Ю., Хомутов М.Г., Поздняков А.В. Влияние марганца на фазовый состав и механические свойства сплава Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. 25-27 октября 2022 г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 154.
3. Хомутов М.Г., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Эволюция твердости в процессе отжига листов сплава AL-ZN-MG-CU-ZR-TI-Y легированного марганцем. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. 25-27 октября 2022 г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 105.
4. Главатских М.В., Барков Р.Ю., Хомутов М.Г., Поздняков А.В. Влияние Er и Y на структуру и свойства сплава Al-Zn-Mg-Cu-Zr с повышенным содержанием меди. Уральская школа молодых металлургов - Ural School for Young Metal Scientists : материалы XXI Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов — молодых ученых (Екатеринбург, 7–11 февраля 2022 г.) ; М-во науки и высш. образования РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. С. 31-35.
5. Главатских М.В., Хомутов М.Г., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Микроструктура и свойства сплава Al-Zn-Mg-Cu-Zr с добавкой иттрия. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2022. ISBN 978-5-317-06824-0.

6. Главатских М.В., Барков Р.Ю. Микроструктура и фазовый состав слитков новых сплавов Al-3Zn-3Mg-3Cu-0,2Zr-Y(Er). В книге: Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023. Сборник трудов XI Евразийской научно-практической конференции. Москва, 2023. С. 132.
7. Главатских М.В., Горлов Л.Е., Поздняков А.В. Структура и свойства новых жаропрочных сплавов Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er) В книге: Актуальные проблемы прочности (АПП-2023). Материалы LXVI Международной конференции. Санкт-Петербург, 2023. С. 39.
8. Главатских М.В., Барков Р.Ю. Микроструктура и фазовый состав слитков новых сплавов Al-3Zn-3Mg-3Cu-0,2Zr-Y(Er). М.В. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». 10-21 апреля 2023 г. Москва, МГУ.
9. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Горлов Л.Е., Главатских М.В. Структура и свойства новых сплавов Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er). с.82. Сборник трудов Международной конференции (г. Уфа, 2-6 октября 2023 г. / отв. ред. А.А. Назаров. — Уфа: РИЦ УУНиТ, 2023. – 420 с.
10. Горлов Л.Е., Главатских М.В. Влияние Y на микроструктуру, механические и коррозионные свойства сплава Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr. с. 28 XXII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых. г. Екатеринбург, Россия 23-27 октября 2023 г
11. Главатских М.В., Горлов Л.Е. Структура, прочность и коррозионная стойкость новых жаропрочных сплавов Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er). XXVI Туполевские чтения (школа молодых ученых): Международная молодёжная научная конференция, 9-10 ноября 2023 года, г. Казань.
12. Главатских М.В. Деформационное поведение сплава Al-3Zn-3Mg-3Cu-Zr-Er. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2024". Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. 12-26 апреля 2024, г. Москва,
13. Главатских М.В., Хомутов М.Г., Поздняков А.В. Влияние Er на деформационное поведение сплава Al₃Zn₃Mn₃Cu_{0.2}Zr. Актуальные проблемы прочности, Екатеринбург, 02–05 апреля 2024 года
14. Главатских М.В., Поздняков А.В. Влияние ретроградного старения на микроструктуру и свойства сплава Al–Zn–Mg–Cu–Er–Zr–Cr. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, посвященные 105-летию со дня

рождения Марка Львовича Бернштейна. 22-26 октября 2024 г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 105.

15. Главатских М.В. Структура и свойства нового сплава Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Er. XXIII Международная научно-техническая уральская школа-семинар металлургов – молодых ученых. Екатеринбург, 03-07 февраля 2025 г.

Публикации:

Основные результаты диссертации представлены в 9 статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных журналах, входящих в список ВАК, а также представлены на 14 российских и международных конференциях и в тезисах докладов, также на составы и режимы получения сплавов получен патент РФ № 2838533 «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Y(Er) (варианты)».

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 181 наименования, изложена на 159 страницах, содержит 89 рисунков и 46 таблиц, 2 приложения.

1 Аналитический обзор литературы

Алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu относятся к группе высокопрочных деформируемых и имеют большую промышленную востребованность. Сплавы данной системы обладают высокими характеристиками прочности, при этом имеют невысокие показатели коррозионной стойкости, жаропрочности, а также низкую технологичность при литье [1-4].

Известно, что, варьируя содержание основных легирующих элементов в системе Al-Zn-Mg-Cu, можно добиться повышения литейных свойств и коррозионной стойкости, а также термической стабильности. [1,2,4-6]. Помимо основных легирующих элементов на свойства сплавов будет влиять введение дополнительных элементов (малых добавок). В частности, добавка редкоземельных металлов (РЗМ) в особенности циркония [10-16] приводит к образованию термически стабильных дисперсоидов [17-22], а легирование эвтектикообразующими элементами способно повысить литейные свойства и увеличить механические характеристики при повышенных температурах [5,6,10-12]. Такое же, но комплексное воздействие на фазовый состав и микроструктуру оказывает легирование иттрием или эрбием [23-32]. Влияние на фазовый состав и свойств сплава оказывают примесные элементы, такие как Fe и Si, поэтому важно контролировать их содержание. Аналитический обзор литературы отразит особенности влияния основных и дополнительных легирующих элементов на фазовый состав и свойства алюминия и современные тенденции в разработке новых высокотехнологичных сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu.

1.1 Анализ фазовых равновесий

1.1.1 Диаграмма состояния системы Al-Zn-Mg

Для высокопрочных сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu фазовая диаграмма Al-Zn-Mg является основой. Поэтому на ее базе можно предположить фазовый состав исследуемых сплавов.

На рисунке 1.1 представлены фазовые равновесия в системе Al-Zn-Mg в твердом состоянии [33]. Согласно литературным данным [34] в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся следующие фазы: T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$), $\eta(\text{MgZn}_2)$, $\beta(\text{Al}_3\text{Mg}_2)$,

$\theta(\text{MgZn}_5 \text{ или } \text{Mg}_2\text{Zn}_{11})$ и (Zn) . А по данным [35] в равновесии с (Al) находятся с фазы $\tau(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$, $\eta(\text{MgZn}_2)$, Al_8Mg_5 , $\theta(\text{Mg}_2\text{Zn}_{11})$ и (Zn) .

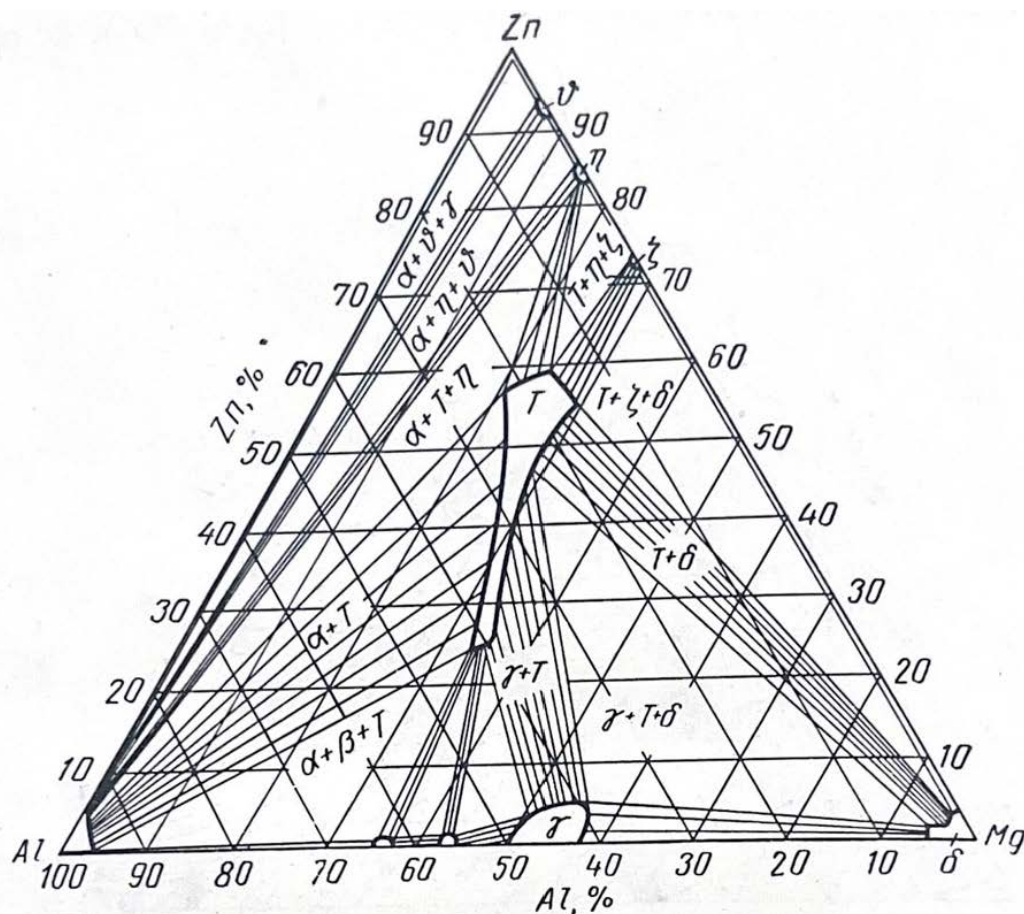


Рисунок 1.1. Фазовые поля системы Al-Zn-Mg в твердом состоянии [33]

На рисунке 1.2 [33] представлены следующие фазовые превращения, происходящие с участием (Al) : два эвтектических при $E_{T1} = 447^\circ\text{C}$ и $E_{T2} = 343^\circ\text{C}$ и два перитектических при $S_1 = 365(368)^\circ\text{C}$ и $S_2 = 475^\circ\text{C}$. В системе обнаружены два квазибинарных сечения $\text{Al} - \tau$ (489°C) и $\text{Al} - \eta$ (475°C) с трехфазными эвтектическими превращениями, последнее совпадает с четырехфазным [33, 35].

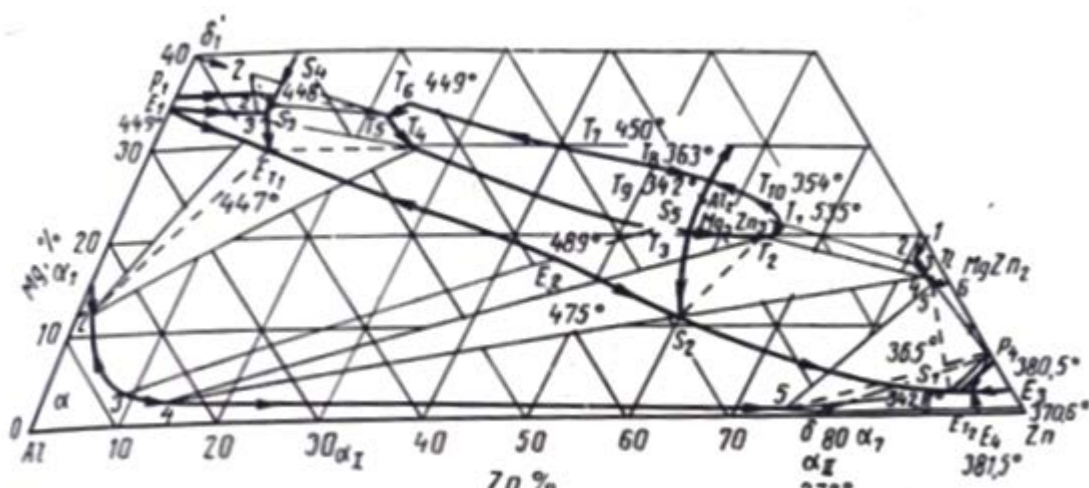


Рисунок 1.2. Схема фазовых превращений в системе Al-Zn-Mg [33]

Ниже в таблице 1.1 представлены неинвариантные реакции и температуры превращений в системе Al-Zn-Mg. Максимум на ликвидусе фазы Т достигается при температуре равной 535°C. При этой температуре согласно рисунку 1.2 происходит образование Т фазы по следующей реакции: $L + \eta \rightarrow T$ в точке S_5 .

Таблица 1.1. Неинвариантные реакции и температуры превращений в системе Al-Zn-Mg

Точка на рисунке	Реакция	T, °C	Характер реакции	Источник
E_{T1}	$L \rightarrow (Al) + Mg_5Al_8 + T$	447	эвтектическая	[35]
	$L \rightarrow (Al) + Al_2Mg_3Zn_3$	489	эвтектическая	[35]
S_2	$L \rightarrow (Al) + \eta$	475	эвтектическая	[33, 35.]
	$L \rightarrow (Al) + Al_2Mg_3Zn_3 + \eta$		эвтектическая	[33, 35]
	$L + Al_2Mg_3Zn_3 \rightarrow (Al) + \eta$	475	перитектическая	[33]
S_1	$L + \eta \rightarrow Mg_2Zn_{11} + (Al)$	365	перитектическая	[35]
		368		[33]
E_{T2}	$L \rightarrow Mg_2Zn_{11} + (Al) + (Zn)$	343	эвтектическая	[35]

Данные о кристаллических структурах и параметрах решетки для рассмотренных фаз представлены ниже в таблице 1.2. Согласно литературным данным в фазе Mg_2Zn_{11} растворяется до 10 % Al.

Таблица 1.2. Кристаллические структуры и параметры решетки системы Al-Zn-Mg

Обо	Фаза	Состав ат. %		Параметр решетки, нм		Тип решетки/ пространственная группа	Т _{пл} , °C	Плотность, г/см ³	Источник
		Zn	Mg	a	c				
η	MgZn ₂	84,32	15,68	0,516-0,522	0,849-0,856	Гексоганальная/ <i>P63/mmc</i>	590	6,60 5,160	[33, 35]
θ	Mg ₂ Zn ₁₁		6,33	0,855	-	Кубическая <i>Im3</i>			[35]
	MgZn ₅	93,079	6,93	0,994	1,651	гексагональную	380,5	6,60	[33]
T	Al ₂ Mg ₃ Zn ₃ (AlZn) ₄₉ Mg ₃₂	22-65	20-35	1,429 до 1,471		Кубическая <i>Im3</i>	535	3,78	
γ _{Zn}	(Zn)	93,079	6,93	0,266	0,494	гексагональная	419,4	7,133	[33, 35]
β	Al ₃ Mg ₂	36,04-37,54	63,96-62,46	2,816		кубическая	449	2,23	

В таблице 1.3 показано, что растворимость магния и цинка в (Al) снижается с понижением температуры [33]. Исходя из этого, можно достичь значительного эффекта от дисперсионного упрочнения, благодаря вторичным выделениям метастабильных модификаций фаз Al₂Mg₃Zn₃ (T') и MgZn₂ (η'').

Таблица 1.3. Совместная растворимость магния и цинка, % в твердом алюминии в точках предельного насыщения [36]

T, °C	(Al) + Mg ₅ Al ₈ + T		(Al) + MgZn ₂ + Al ₂ Mg ₃ + T	
	Mg	Zn	Mg	Zn
475	-	-	2.8	14.3
460	-	-	2.2	13.5
460	-	-	1.6	12.5
447	12.5	1.8	-	-

T, °C	(Al) + Mg ₅ Al ₈ + T		(Al) + MgZn ₂ + Al ₂ Mg ₃ + T	
	Mg	Zn	Mg	Zn
440	12.3	1.6	2.3	11.4
400	10.5	1.1	1.7	8.6
350	8.4	0.6	1.1	6.0
300	6.0	0.4	0.7	3.7
200	2.8	0.2	0.2	1.0

1.1.2 Диаграмма Al-Zn-Mg-Cu

Наиболее значимой для практического применения является проекция ликвидуса системы Al-Zn-Mg-Cu, а также реакции, по которым происходит кристаллизация. На рисунке 1.3 б представлены проекции ликвидуса, а на рисунке 1.3 а однофазные области системы Al-Cu-Mg-Zn. Как видно из рисунка 1.3 в системе Al-Cu-Mg-Zn между фазами CuMg₄Al₆ и Mg₃Zn₃Al₂, MgZn₂ и CuMgAl, а также Cu₆Mg₂Al₆ и Mg₂Zn₁₁ образуются три ряда непрерывных твердых растворов [35].

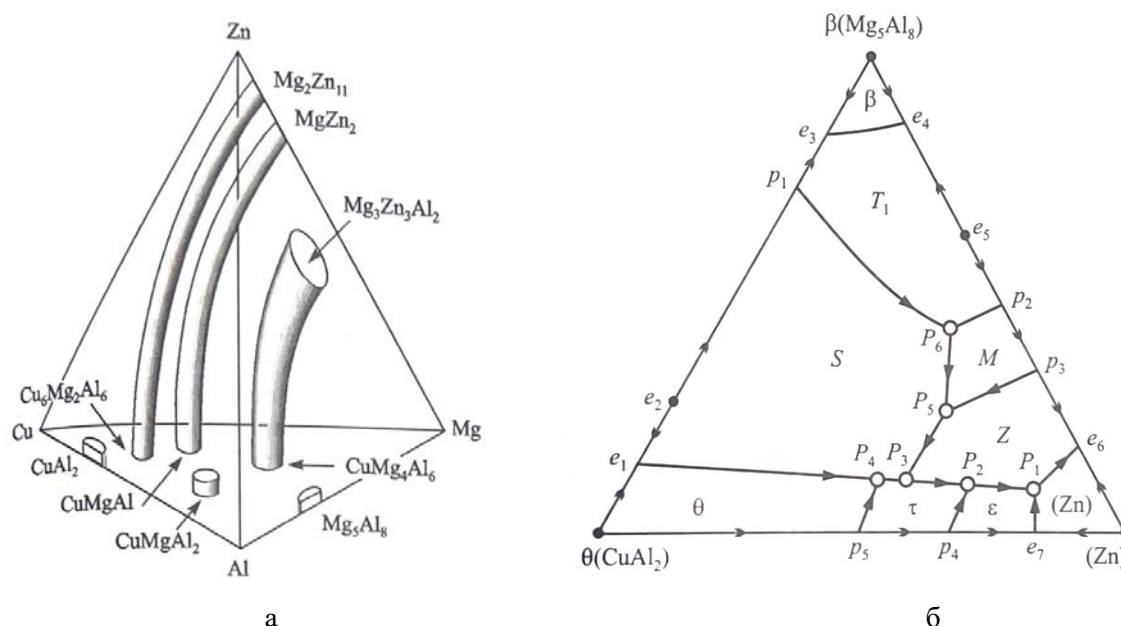


Рисунок 1.3. Диаграмма состояния Al-Cu-Mg-Zn:

а – однофазные области; в – проекция ликвидуса [35]

В сплавах данной системы в широком диапазоне концентраций можно обнаружить следующие фазы T(AlCuMgZn), S(Al₂CuMg) а также фазу η(MgZn₂). При низком содержании основных легирующих элементов Mg и Zn в количестве 1-2 %

идентифицируется фаза $\theta(\text{CuAl}_2)$, при этом Mg и Zn находится в твердом растворе. При большом содержании Zn (более 6%) в сплавах системы Al-Cu-Mg-Zn встречаются следующие четырехкомпонентные фазы M(Al, Cu, Mg, Zn) и фаза Z(Al, Cu, Mg, Zn) [35].

Согласно работе [37] и рисунку 1.4 в таблице 1.4 определены протекающие в системе невариантные превращения.

Таблица 1.4. Нонвариантные реакции в четверных сплавах системы Al-Cu-Mg-Zn [35]

Точка на рисунке 1.3	Реакция	Содержание жидкости, %			T, °C
		Zn	Mg	Cu	
P ₁	$L + \text{CuZn}_5 \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Zn}) + Z$	91,1	2,2	3,4	350
P ₂	$L + \text{Cu}_3\text{ZnAl}_3 \rightarrow (\text{Al}) + \text{CuZn}_5 + Z$	82,6	2,4	10,1	363
P ₃	$L + S \rightarrow (\text{Al}) + \text{Cu}_3\text{ZnAl}_3 + Z$	77,2	3,0	9,8	377
P ₄	$L + \text{Al}_2\text{Cu} \rightarrow (\text{Al}) + S$	6,5	6,5	38,9	482
P ₅	$L + M \rightarrow (\text{Al}) + Z + S$	-	-	-	<467
P ₆	$L + T \rightarrow (\text{Al}) + S + M$	-	-	-	<467

Фазе T характерна кубическая решетка с a параметром в интервале 1,415 - 1,471 нм. Фазе M, формирующейся по реакции с участием фаз MgZn_2 и CuMgAl , характерна гексагональная решетка с параметрами: a = 0,518 нм, c = 0,852 нм. Твердый раствор между фазами $\text{Cu}_6\text{Mg}_2\text{Al}_5$ (фаза M) и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (фаза Z) представляется кубической решеткой с a параметром 0,831-0,855 нм. В CuAl_2 фазе Mg практически не растворяется, Zn растворяется не более 2%. Фаза CuMgAl_2 существует в ограниченном интервале с растворимостью до 1% в ней Zn. В сплавах с 4-8% Zn, 0,5-1,0 % Cu, 6-7 %Mg a параметр решетки (Al) увеличивается до значений 0,407-0,408 нм.

Для анализа влияния содержания Zn в сплаве четверной системы рассмотрим изотермические сечения системы Al-Mg-Cu-Zn при различном содержании Zn 4%, 6 % и 8% , представленные на рисунке 1.4 [38]. Согласно данному рисунку, следует, что увеличение содержание Zn оказывает значимое влияние на фазовые области.

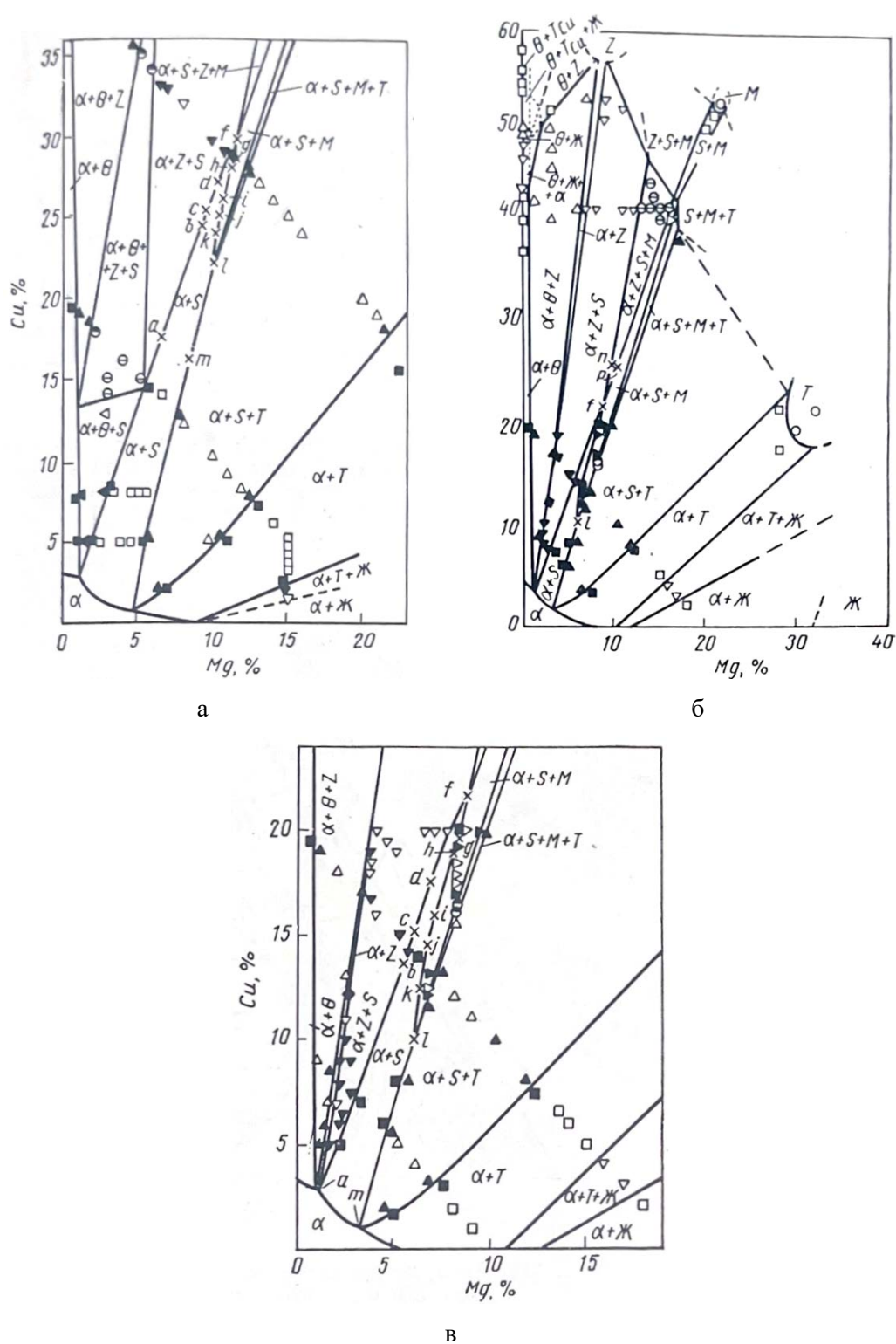


Рисунок 1.4. Диаграммы сечений изотермического тетраэдра 460 С системы Al-Mg-Cu-Zn при содержании 4% Zn (а), 6 % Zn (б), 8 % Zn (в) [33]

В сплавах с высоким содержанием Cu образуется фаза Z, что свидетельствует о том, что в фазе CuAl_2 растворяется некоторое количество Zn, в то же время в фазе S практически не растворяется Zn. При увеличении содержания Zn в сплаве можно проследить расширение областей $(\alpha + T)$ и $(\alpha + Z)$ при одновременном сужении области $(\alpha +$

S) [33]. При увеличении содержания Zn до 8 % происходит образование двух новых трехфазных областей при одновременном уменьшении двухфазной области ($\alpha + S$).

Согласно работе [39], в равновесии с твердым раствором (Al) находятся фазы θ (CuAl_2), S (Al_2CuMg) и T (Al, Zn, Cu, Mg), а при увеличении концентрации Zn до 6–8 % в равновесии находятся также фазы Z (Al, Cu, Mg, Zn) и M (Al, Cu, Mg, Zn). С понижением температуры область четырехкомпонентного твердого раствора (Al) значительно уменьшается.

На рисунке 1.5 по данным работы [40] приведены изотермы растворимости Mg и Zn в Al при 450, 350 и 200 °C при содержании Cu 1,5 и 3,0 %.

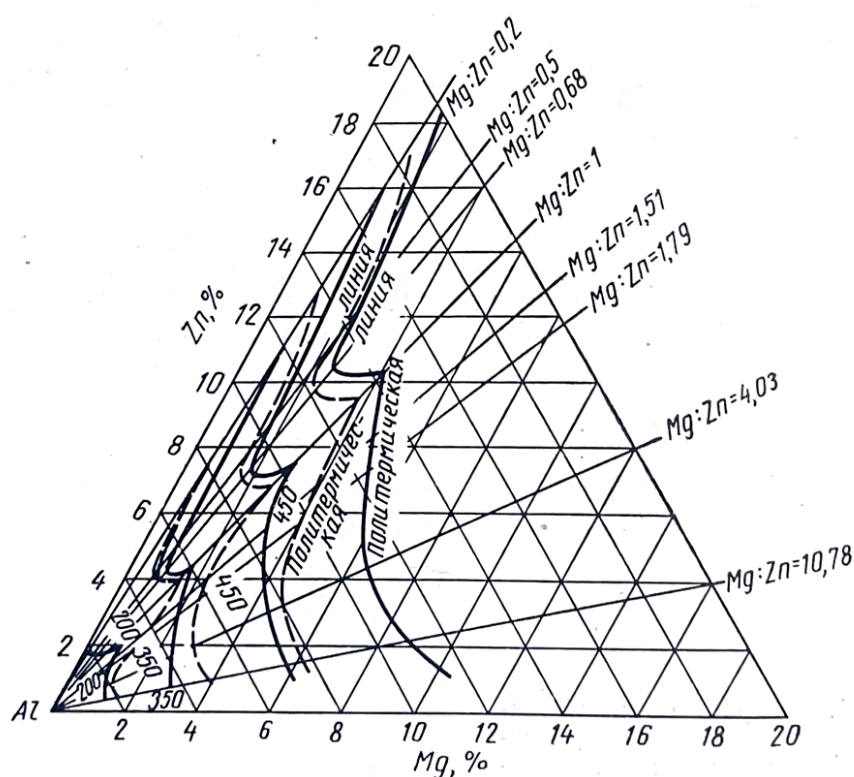


Рисунок 1.5. Изотермы растворимости магния и цинка в алюминии при 450, 350 и 200 °C при содержании Cu 1,5 и 3 % [33]

Согласно литературным данным [33] на рисунке 1.6 представлены изотермические сечения системы Al-Mg-Cu-Zn с содержанием меди равным 1,5%–при температуре 200 и 450°C. При температуре 200°C в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором находятся фазы θ , S, M. Также отмечено, что фазы $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ и Al_6CuMg_4 образуют ряд непрерывных твердых растворов. А при температуре 450°C помимо алюминиевого твердого раствора наблюдаются фазы S, T, M.

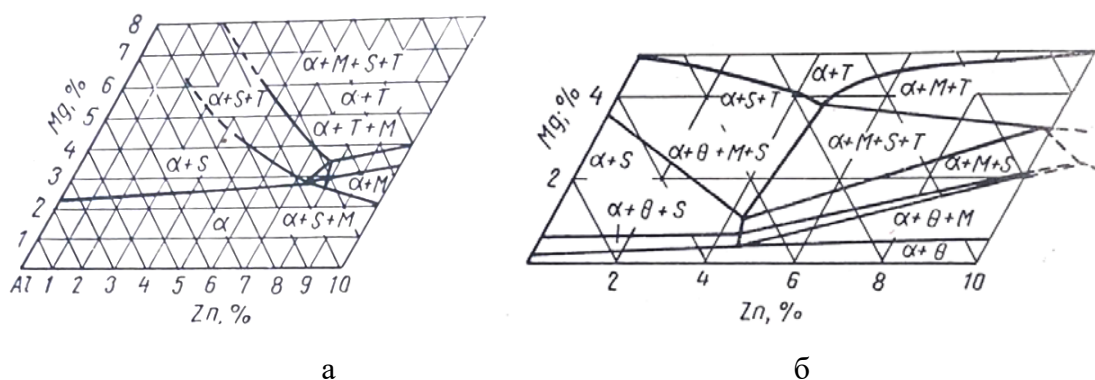


Рисунок 1.6. Диаграмма сечения изотермического тетраэдра системы Al-Mg-Cu-Zn при содержании 1,5% Cu при а - 450°C и б - 200°C [33]

На основе экспериментальных наблюдений [41] предложены следующие механизмы фазового превращения: (1) S-фаза трансформируется из первичной η -фазы на границе раздела η/Al . Одновременно с этим первичная η -фаза подвергается процессу распада во время длительного отжига, а затем на границе раздела η/Al образуются новые частицы нанофазы η ; (2) S-фаза преобразуется из новообразованной η -фазы. В обоих случаях атомы Zn должны диффундировать из η -фазы в матрицу Al, что приводит к зарождению S-фазы из η -фазы. Из-за фазового превращения из η в S преобразованные частицы S-фазы вредны для прочности, поскольку их трудно полностью растворить, и они склоняют сплав к хрупкому разрушению.

1.1.3 Диаграммы Al-PЗМ

1.1.3.1 Диаграмма Al-Zr

По результатам работ [42] на рисунке 1.7 представлена диаграмма состояния двойной системы Al-Zr. Со стороны Al при температуре 660,5°C протекает перитектическая реакция: $L + \text{ZrAl}_3 \rightarrow (\text{Al})$. При этом по данным [43] температура этой реакции составила 663°C.

В таблице 1.5 представлена максимальная растворимость циркония в алюминии в зависимости от температуры.

Таблица 1.5. Растворимость циркония в алюминии [33]

Температура, °C	660,5	640	600	550	500
Растворимость, Zr %	0,28	0,23	0,15	0,084	0,05

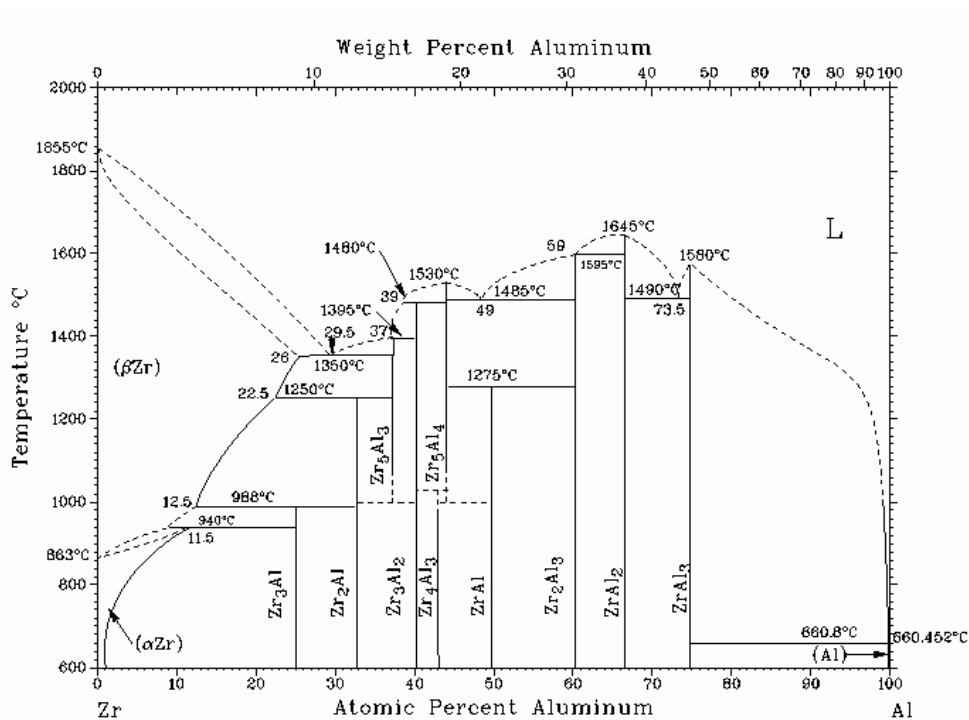


Рисунок 1.7. Диаграмма состояния системы Al-Zr [44]

Согласно данным литературы [33] фаза ZrAl_3 имеет следующие кристаллические параметры: период решетки - $a = 0,4306$ нм, $c = 1,690$ нм, тип решетки – тетрагональный. Температура плавления соединения ZrAl_3 составила 1580°C .

Для литейных сплавов цирконий является эффективным модификатором и служит для измельчения как твердого раствора, так и интерметаллидов, образующихся при кристаллизации, что положительно сказывается, например, на свариваемости сплавов системы Al-Zn-Mg [33].

Цирконий резко повышает температуру рекристаллизации алюминия и его сплавов. В связи с этим необходимо контролировать количество введенного циркония в расплав. По данным исследований и литературы [45, 46], добавка циркония от 0,35% до 0,7% повышает температуру начала и конца рекристаллизации алюминия на 200 и 250°C и до максимума, соответственно.

Повышение температуры рекристаллизации путем добавки циркония позволяет получить высокие прочностные свойства деформируемых алюминиевых сплавов в сочетании с хорошей пластичностью. Согласно данным литературы [33] установлено, что замена марганца цирконием в сплаве Д16 способствует повышению пластичности при этом уровень прочностных свойств остается неизменным. Также цирконий способен повысить коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. В сплавах системы Al-Zn-Mg добавка циркония в значительной мере повышают коррозионную стойкость [33].

1.1.3.2 Диаграмма Al-Y

В результате исследований [47] была получена фазовая диаграмма Al-Y, представленная на рисунке 1.8.

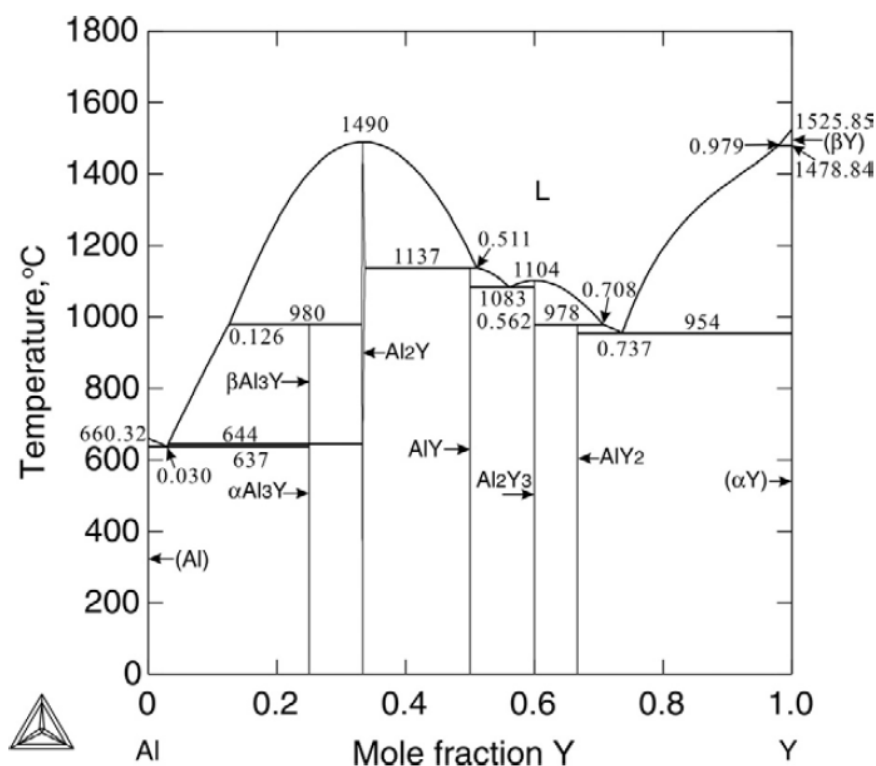


Рисунок 1.8. Фазовая диаграмма Al-Y [47]

Согласно работе [48] в системе Al-Y превращения проходят по трем перитектическим, трем эвтектическим реакциям (таблица 1.6), также обнаружены две конгруэнтно плавящиеся фазы Al_2Y и Al_2Y_3 при 1455 (1490) и 1090 (1104)°C [49]. Лиу и др. в своих работах [50, 51] подтвердили существование следующих 5 интерметаллидов: Al_3Y , Al_2Y , AlY , Al_2Y_3 и AlY_2 .

В работах [47,48] показано, что эвтектика, состоящая из 3,1 ат.% Y (9,5 масс.% Y), кристаллизуется при температуре 637°С с ошибкой определения 2°С. Фаза богатая Al была определена в работе [49] как Al_3Y , образующаяся в результате перитектической реакции при температуре 980°С. Для фазы Al_3Y , как показано в работе [50], существует две полиморфные формы: $\alpha\text{Al}_3\text{Y}$ (низкотемпературная фаза) и $\beta\text{Al}_3\text{Y}$ (высокотемпературная). Температура фазового перехода между этими фазами составляет 644 °С [51]. Согласно рассматриваемой диаграмме состояния на рисунке 1.8 температура

плавления β -Y равна 1522°C, а температура невариантного превращения (α - β) Y равна 1478°C [52].

Таблица 1.6. Нонвариантные реакции в сплавах системы Al-Y

Характер реакции	Реакция	T, °C	Источник
Эвтектическая	$L \rightarrow (Al) + \alpha Al_3 Y$	637	[47]
		640	[50,51]
	$L \rightarrow \alpha-Y + AlY_2$	964	[47]
		960	[51]
	$L \rightarrow AlY + Al_2 Y_3$	1088	[51]
Перитектическая	$L + Al_2 Y \rightarrow \beta Al_3 Y$	980	[47,50]
	$L + Al_2 Y_3 \rightarrow AlY_2$	978	[47, 50]
		985	[51]
	$L + Al_2 Y \rightarrow AlY$	1130	[51]
		1137	[47,50]

Параметры решетки и кристаллические структуры фаз системы Al-Y [48] представлены в таблице 1.7. Кристаллическая структура фазы $Al_2 Y$ относится к типу Лавеса C15, в работе [47] эта фаза сначала рассматривается как стехиометрическое соединение, затем описывается с использованием двухподрешеточной модели $(Al, Y)_2(Al, Y)_1$.

Таблица 1.7. Кристаллическая структура и параметры фаз сплава Y- Al

Фаза	Состав ат.% Y	Параметр решетки, нм			Плотность, г/см ³	Пространственная группа
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
(Al)	0 до 0.05	0.40496			2,699	<i>Fm3m</i>
$\alpha Al_3 Y$	25	0.6289		0.4584	3,593	<i>P6_3/mmc</i>
$\beta Al_3 Y$	25	0.7916			3,608	<i>R3m</i>
$Al_2 Y$	33.3	0.7855			3,915	<i>Fd3m</i>
AlY	50	0.3884	1.152	0.4285	3,922	<i>Cmcm</i>
$Al_2 Y_3$	60	0.8232		0.7632	4,118	<i>P4_2/mnm</i>
AlY_2	66.7	0.6636	0.5086	0.9471	4,256	<i>Pnma</i>
(αY)	100	0.3648		0.5731	4,469	<i>P6_3/mmc</i>
(βY)	100	0.404			4,48	<i>Im3m</i>

Согласно исследованию [47] на рисунке 1.9 представлена микроструктура литого сплава, подтверждающая образование интерметаллидов AlY_2 и Al_2Y_3 .

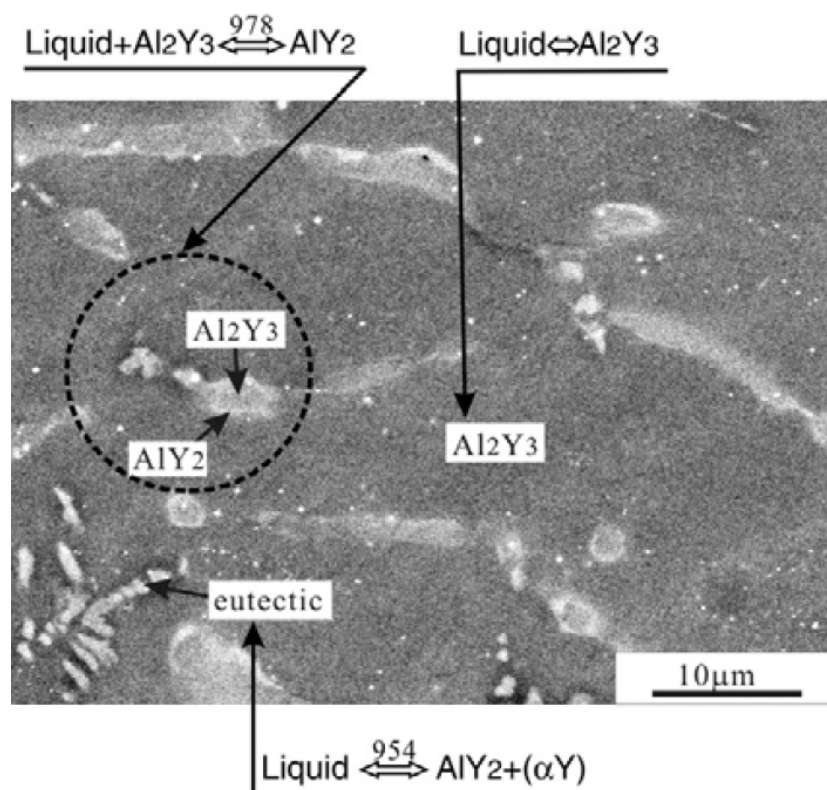


Рисунок 1.9. Микроструктура литого сплава $Al_{0.37}Y_{0.63}$ (ат %) [50]

1.1.3.3 Диаграмма Al-Er

Согласно фазовой диаграмме Al-Er (рисунок 1.10) растворимость Al в твердом состоянии в (Er) около 8 ат.% [53], однако в работе [54] показано, что растворимость Al в (Er) намного меньше (< 1 ат.%). По результатам исследования [55] показано, что 5 ат. % Er полностью растворяется в жидком Al в сплавах Er-Al. Также было показано, что Er, как и другие редкоземельные элементы, может выступать в качестве упрочняющей добавки для алюминиевых сплавов.

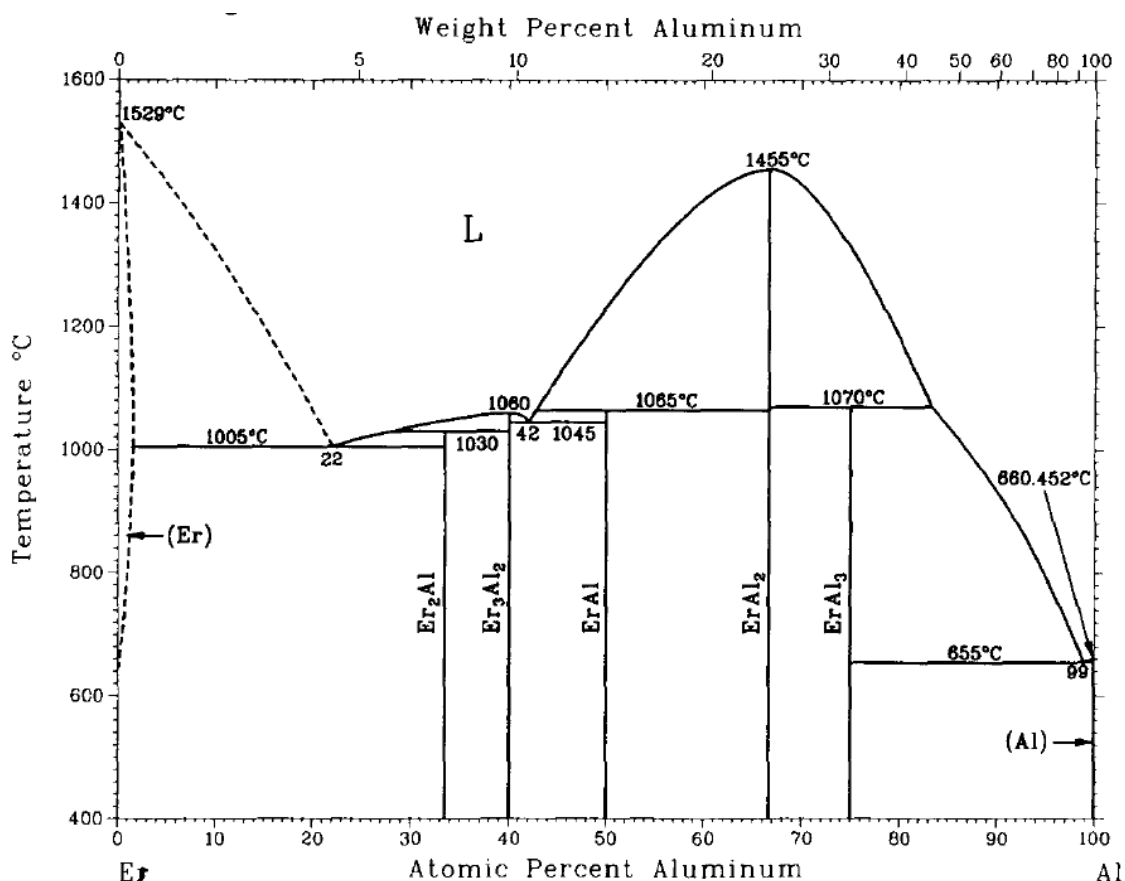


Рисунок 1.10. Фазовая диаграмма Al-Er [54]

В работе [53] были исследованы сплавы из 99,99 масс.% чистого Al и Er со следующими примесями (в масс.%): 0,25 Al, 0,03 Si, 0,03 Fe и 0,01 Cu. В результате перитектической реакции между расплавом и Al₂Er₃ при температуре 1030°C образуется соединение AlEr₂, богатое Er. Al₂Er плавится конгруэнтно при температуре 1060°C. Интерметаллид AlEr образуется из расплава и Al₂Er в результате перитектической реакции при температуре 1065°C. Al₂Er плавится конгруэнтно при температуре 1455°C. Соединение Al₃Er, богатое Al, образуется в результате перитектической реакции из расплава и Al₂Er при температуре 1070°C. Также согласно диаграмме состояния происходит три эвтектические реакции: 1) между (Er) и AlEr₂ температура реакции - 1005°C (содержание Al около 22 ат.%); 2) между Al₂Er₃-AlEr температурой реакции - 1045°C (содержание Al около 42 ат.%) и 3) эвтектика, богатая Al, с содержанием Al около 99 ат.% и температурой кристаллизации - 655°C, что немного ниже точки плавления чистого Al (660,5°C) [54].

Кристаллические структуры и параметры решетки для AlEr₂, Al₂Er₃, AlEr, Al₂Er и Al₃Er представлены в таблице 1.8. В работе [56] обнаружено, что эта структура в Al₃Er стабилизируется только в присутствии небольшого количества Si равном 0,01 масс.%.

Таблица 1.8. Кристаллическая структура и параметры решетки системы Al-Er [54]

Фаза	Состав ат.% Al	Параметр решетки, нм			Плотность, г/см ³	Пространственная группа
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
(Er)	0	0.35592	-	0.55850	9,066	<i>P6₃/mmc</i>
Al Er ₂	33.3	0.6516	0.5015	0.9279	7,918	<i>Pnma</i>
Al ₂ Er ₃	40	0.8213	-	0.7484	7,475	<i>P4₂/mnm</i>
AlEr	50	0.5801	1.127	0.5570	7,084	<i>Pmm</i>
Al ₂ Er	66.7	0.7793(1)	-	-	6,210	<i>Fd3m</i>
Al ₃ Er	75	0.4214	-	-	5,507	<i>Pm3m</i>
(Al)	100	0.40496	-	-	2,699	<i>Fm3m</i>

1.2 Структура и свойства литейных и деформируемых сплавов Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu

Сплавы систем Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu являются термически упрочняемыми сплавами. К механизмам упрочнения сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu относятся твдорастворное упрочнение, упрочнение дисперсоидами [57]. В результате выделения наноразмерных частиц фаз при термической обработке, обычно старении, сплавы рассматриваемых систем обладают высокими прочностными свойствами.

В зависимости от содержания малых добавок и примесей в литой структуре, помимо алюминиевого твердого раствора, могут наблюдаться множество других фаз. В литом состоянии основной структурной составляющей является первично кристаллизующийся из жидкости (Al).

Чтобы обеспечить необходимый уровень свойств, в сплав вводят малые добавки для образования дисперсоидов. Обычно в сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu вводят такие элементы как, Ti, Cr. Помимо образования дисперсоидов на механические свойства влияют и объемная доля, размеры, морфология, форма и характер распределения фаз кристаллизационного происхождения [58].

Упрочнение дисперсоидами один из основных механизмов упрочнения стареющих сплавов системы Al-Zn-Mg [59, 60]. Плотность выделений в процессе старения (Т6) сплава Al-Zn-Mg-Cu увеличивается с увеличением общего содержания элементов сплава [61]. Кроме того, высокая плотность и малый размер частиц второй фазы (продуктов старения)

могут существенно повысить прочность на границах зерен, что приводит к значительному улучшению общих механических свойств материала [62, 63].

Важной характеристикой, влияющей на прочность сплавов, является соотношение Zn/Mg, т.к. оно влияет на объемную долю и характер распределения дисперсных выделений в сплавах Al-Zn-Mg-Cu [64]. Известно, что максимальная прочность достигается при соотношении Zn/Mg большем 1.

Содержание Cu, как основного легирующего элемента сплава Al-Zn-Mg-Cu, должно находиться в диапазоне от 1,8 до 2,2 масс.%, для получения достаточно высоких механических свойств и повышения сопротивления к коррозионному растрескиванию [65].

Малая добавка Sc может эффективно повысить прочность, измельчить зерно и замедлить рекристаллизацию [66]. Улучшение этих свойств обусловлено образованием дисперсоидов Al_3Sc [67, 68]. Однако высокая стоимость Sc ограничивает применение сплавов Al-Zn-Mg-Cu-Sc. Для снижения стоимости сплавы данной системы легируют Sc, частично заменяя его Zr, чтобы достичь эквивалентных механических свойств, полученных при высоком содержании Sc [69]. Работы [69–71] показали, что тройные фазы Al_3ScxZr_{1-x} , полученные при совместной добавке Sc и Zr, более стабильны, чем дисперсоиды Al_3Sc , а эффект подавления рекристаллизации более заметен.

Увеличение прочности в сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu сопровождается снижением сопротивления к коррозии, особенно коррозии под напряжением [73, 74].

Кавано и др. [75, 76] обнаружили, что частицы $MgZn_2$, Al_3Sc и Al_3Zr в алюминиевых сплавах демонстрируют разные электрохимические свойства, которые связаны с различным коррозионным поведением в алюминиевой матрице.

Для улучшения коррозионных свойств применяют различные виды термообработки, которые регулируют характеристики микроструктуры, включая выделения на границах зерен и в теле зерна, и зоны свободные от выделений [77,78]. Согласно исследованиям [79 - 83] термическая обработка, такая как перестаривание с разупрочнением на 10–15%, ретроградное старение без потери прочности [79 - 83], многоступенчатое старение [83] и высокотемпературный отжиг для предвыделений (high-temperature pre-precipitation treatment) [78] могут существенно влиять на характеристики прочности в сочетании с коррозионной стойкостью. Также коррозионную стойкость сплавов можно повысить путем модифицирования сплавов следующими элементами Sc, Zr, Cr [79, 84, 85]. Кроме того, в последнее время многие исследования [86 - 88] направлены на повышение коррозионных свойств путем добавки редкоземельных металлов, таких как Sc, Pr, Er и Yb. Добавка РЗМ направлена на измельчение зерна, а

также выступает в роли ингибитора рекристаллизации [89]. Также легирование сплавов РЗМ такими как (Er and Yb) могут частично или полностью заменить Sc, в фазе типа $\text{Al}_3(\text{Zr, RE})$ со структурой L_{12} [90–19]. В работах [90 - 92] показано, что такие частицы как $\text{Al}_3(\text{Zr, Er})$ или $\text{Al}_3(\text{Zr, Yb})$ сохраняют структуру типа L_{12} ($\text{Al}_3(\text{Zr, Sc})$) даже после отжига при температуре равной 500°C в течение 100–400 часов [90 – 93], что говорит об их высокой термической стабильности. Следовательно, добавка РЗМ Er или Yb может быть введена в сплавы системы для получения термически стабильных дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{Zr, Er})$ или $\text{Al}_3(\text{Zr, Yb})$, которые также позволят повысить жаропрочность. В исследованиях [94 - 96] установлено, что дисперсоиды $\text{Al}_3(\text{Zr, RE})$ типа L_{12} стабилизируются в присутствии таких элементов, как Cr, Mn и Cu.

По результатам работ [97, 98] было установлено, что при дополнительном легировании иттрием или эрбием алюминиевых сплавов с медью в процессе гомогенизации образуются дисперсоиды фаз $\text{Al}_3(\text{Zr, Er})$, $\text{Al}_3(\text{Zr, Y})$, которые положительно сказываются на прочностных свойствах. Также в работе [99] показано, что образование дисперсоидов фаз $\text{Al}_3(\text{Zr, Er})$ и $\text{Al}_3(\text{Zr, Y})$, а также фаз кристаллизационного происхождения $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$, $(\text{Al, Cu})_{11}\text{Y}_3$, (Al, Cu, Y, Mn) , $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{ErAl}_3\text{Er}$, (Al, Cu, Er, Mn) обеспечивает высокую жаропрочность. Согласно исследованию [100], в результате эвтектической реакции в системе Al-Cu-Y образуется фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$, которая после термической обработки демонстрирует высокую термическую стабильность.

В работе отмечено [101] что добавление такого РЗМ как иттрий в количестве 0,1 масс.% к сплавам системы Al-Zn-Mg-Cu, содержащих 0,2 % Cr приводит к значительному измельчению размера зерна после гомогенизации. Однако дальнейшее увеличение содержания иттрия приводит к заметному укрупнению зерна. В частности, при содержании иттрия 0,1 масс.% ширина зоны, свободной от выделений, заметно уменьшается. После старения прочность сплавов, содержащих иттрий, остается стабильной, а удлинение сплавов улучшается.

Упрочнение сплавов на основе системы Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu может происходить и в процессе обработки давлением при повышенной и комнатной температуре. Исследование [102] показало, что при многопроходной горячей деформации возможны два механизма измельчения (вторых) фаз: первый — это метастабильная η' -фаза (MgZn_2'), которая в процессе деформации трансформируется в η -фазу посредством фазового перехода, что приводит к ее измельчению, второй механизм включает выделение более мелких фаз на границах зерен исходных более крупных фаз, тем самым создавая композитную структуру, в которой более мелкие фазы накладываются на более крупные. Наноразмерная фаза, характеризующаяся высокой поверхностной энергией, быстро

растет, заставляя исходную более крупную фазу терять атомы растворенного вещества и уменьшаться в размере. Этот процесс приводит к измельчению одной большой фазы на несколько небольших фаз. Более крупные зерна и разветвленные дендриты могут быть измельчены в более мелкие зерна в процессе прокатки, что приводит к увеличению прочности. Это повышение прочности в первую очередь происходит благодаря деформационному упрочнению, которое составляет приблизительно 90% вклада. Согласно проведенным исследованиям [103, 104] было обнаружено, что во время процесса прокатки высокая скорость деформации ограничивает возникновение динамической рекристаллизации и снижает плотность дислокаций по мере повышения температуры.

Для дальнейшего улучшения характеристик деформированных сплавов Al-Zn-Mg обычно применяют закалку с последующим старением [105]. Во время нагрева под закалку происходит растворение вторых фаз в алюминиевом твердом растворе, что приводит к образованию пересыщенного твердого раствора. При последующем старении выделяется множество упрочняющих фаз в следующей последовательности из пересыщенного твердого раствора →зоны Гинье Престона (ГП) → η' фаза → η фаза. Зоны ГП когерентны (Al), в то время как η' фаза полукogerентна (Al). Эти две фазы, η' фаза, играют основную упрочняющую роль состаренных на максимальную прочность сплавов Al-Zn-Mg. А η фаза напротив полностью некогерентна с (Al), и ее образование приводит к снижению твердости и прочности [105].

Юань и др. [106] исследовали стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением сплавов Al-Zn-Mg-Cu с низким содержанием Cu и пришли к выводу, что выделения на границах зерен с крупным размером, большим расстоянием и высоким содержанием Cu приводят к высокой стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением. Ли и др. [107] предположили, что прерывистое распределение и высокое содержание Cu по границам зерен повышают сопротивление к межкристаллитной коррозии. Ци и др. [108] обнаружили, что узкая зона, свободная от выделений, важна для улучшения сопротивления к межкристаллитной коррозии.

Известно, что обычно используемая обработка T6 может улучшить прочность сплава, но при этом ухудшить локальную коррозионную стойкость [109]. С другой стороны, недавно были разработаны методы термической обработки с перестариванием, такие как T73, T74 и T76, для улучшения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов [110, 111]. К сожалению, применение этих режимов термообработки приводит к снижению на 5%–15% прочности сплавов. Также была разработана режим ретроградного старения [112], при котором возможно получить хорошую коррозионную стойкость без

значительного ущерба для прочности за счет образования мелких выделений внутри первичных зерен и крупных выделений на границах зерен [113, 114]. По данным работы предложен режим ретроградного старения для сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu, позволяющий получить хорошее сочетание прочностных свойств и коррозионной стойкости, при котором осуществляется отжиг и выдержка по следующему режиму: нагрев при 120°C в течение 24 часов, далее нагрев при 180°C в течение 60 минут, завершающая стадия отжига при 120°C в течение 24 часов [112].

Существует группа сплавов, кроссоверные сплавы, которая позволяет сочетать важнейшие свойства сплавов разных групп на основе алюминия в одном сплаве [115-123]. Новые составы кроссоверных сплавов Al-Zn-Mg-Cu [116–123] сочетают в себе хорошую прочность обычных деформируемых высокопрочных сплавов Al-Zn-Mg-Cu, хорошие литейные свойства и коррозионную стойкость сплавов Al-Zn-Mg, высокую жаропрочность сплавов Al-Cu-(Mg).

Хром с другими РЗМ в сплавах Al-Zn-Mg-Cu играет очень важную роль: измельчение зернистой структуры, улучшение прочности, разрушения, рекристаллизации и коррозионного поведения [85, 124–134]. Хром образует выделения $Al_{17}Cr$ ($Al_{45}Cr_7$) или E ($Al_{18}Mg_3Cr_2$), которые вносят вклад во влияние на свойства. Хром с Si или Mn, Fe, Si может образовывать преципитаты AlCrSi или $\alpha-Al(Mn,Cr,Fe)Si$ в процесс гомогенизации [135, 136]. Специфическая термическая обработка и термомеханическая обработка обеспечивают достижение хорошего сочетания прочности-пластичности и коррозионной стойкости [137-143].

Выводы по обзору литературы

1. На основе аналитического обзора литературы можно сделать вывод, что для эффективного упрочнения сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu должны содержать Sc, Zr и Ti для образования дисперсоидов типа $L1_2$. РЗМ, такие как Er и Y, могут эффективно заменить Sc, даже превосходя его эффект. Иттрий и эрбий в сочетании с Zr образуют дисперсоиды фазы $Al_3(Zr,РЗМ)$ значительно подавляя рекристаллизацию и измельчая размер зерна сплава.

2. Режимы термической обработки имеют существенное влияние на повышение прочности и коррозионной стойкости сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu наряду с малыми добавками легирующих элементов. Сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu часто подвергают многоступенчатой гомогенизации с высокой температурой последней ступени, которая позволяет более полно растворить неравновесные избыточные фазы, что приводит к

образованию более пересыщенного твердого раствора. А последующее старение обеспечивает, соответственно, больший прирост за счет большей объемной доли дисперсных частиц внутри алюминиевого твердого раствора. Ретроградное (трехступенчатое) старение повышает коррозионную стойкость сплавов, при этом уровень прочностных свойств существенно не изменяется.

3. Также увеличению механических свойств способствует оптимально подобранный режим деформационной обработки сплавов. Прокатка в несколько проходов с малой деформацией способствует измельчению зерна, увеличению плотности дислокаций, что значительно повышает прочность сплава.

2 Объекты и методики исследований

2.1 Объекты исследования

Составы исследуемых сплавов на основе систем Al-Zn-Mg-Cu-Y и Al- Zn-Mg-Cu-Er представлены в таблице 2.1:

Таблица 2.1. Составы исследуемых сплавов в масс. %

№№	Сплав	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Ti	Cr	Fe и Si	Y	Er
0	AlZnMgCu	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-	-	-	-	-	-
1	AlZnMgCuY	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-	-	-	-	-	0,4
2	AlZnMgCuEr	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-	-	-	-	1	-
00	AlZnMgCuMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8	-	-	-	-	-
11	AlZnMgCuYMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8	-	-	-	-	0,4
22	AlZnMgCuErMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8	-	-	-	1	-
50	Al4Zn4Mg4Cu	3,6-3,8	3,5-3,8	3,5-4,4	0,2	-	0,1	-	по 0,15	-	-
51	Al4Zn4Mg4CuY	4,1	3,7-3,8	4,0-4,2	0,2	-	0,1	-	по 0,15	1,1	-
52	Al4Zn4Mg4CuEr	4,0-4,3	3,8-4,0	3,8-3,9	0,2	-	0,1	-	по 0,15	-	1,8- 2,1
60	Al3Zn3Mg3Cu	2,6-3,0	2,6-2,7	2,9-3,1	0,2	-	0,1	-	по 0,15	-	-
61	Al3Zn3Mg3CuY	3,0-3,3	2,8-3,0	2,8-3,0	0,2	-	0,1	-	по 0,15	0,4- 0,6	-
62	Al3Zn3Mg3CuEr	2,8-3,0	2,7-3,0	2,9-3,0	0,2	-	0,1	-	по 0,15	-	1,4
53	Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	2,9-3,1	2,9-3,1	3,2-3,4	0,2	-	0,1	0,2	по 0,15	0,9- 1,1	-
54	Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	3,0-3,5	2,9-3,1	3,1-3,8	0,2	-	0,1	0,2	по 0,15	-	1,5- 1,8
63	Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	2,6-2,8	2,6	2,5-2,8	0,2	-	0,1	0,2	по 0,15	0,3- 0,6	-
64	Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	2,5-2,7	2,5-2,6	2,5-2,8	0,2	-	0,1	0,2	по 0,15	-	1,1- 1,6

микроскопа (СЭМ) произведена на шлифовально-полировальной установке Struers Laborpol-5 с использованием шлифовальной бумаги следующей зернистости: #800, #1200, #2000 и #4000, с последующей финишной полировкой с применением суспензии OP-S. Оксидирование для анализа зеренной структуры проводили реагентом Баркера [144], в состав которого входит 46 мл HBF_4 , 7 г HBO_3 и 970 мл H_2O , при напряжении равном 20 – 25 В в течении 20 – 40 секунд и температурой раствора равной 0 – 5 °С.

2.5 Микроструктурные исследования и фазовый анализ

2.5.1 Сканирующая электронная микроскопия и оптический микроскоп

Оценку зеренной структуры сплавов в литом и деформированном состоянии проводили в поляризованном свете в оптическом микроскоп (ОМ) Neophot 30 и Zeiss Axiovert 200M, а также детектор дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Средний размер зерна определен методом случайных секущих с использованием программы Sizer.

Микроструктура и идентификация фаз были подробно исследованы в СЭМ TESCAN VEGA 3LMH. Идентификация фаз СЭМ была выполнена с использованием детектора рентгеновской дифракции электронов (EDX) X-max 80.

2.5.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Для изучения тонкой структуры образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL 2000-EX с ускоряющим напряжением 120 кВ. Фольги для ПЭМ изготавливали с применением механической шлифовки до толщины образца равной $0,25 \pm 0,02$ мм. Далее образцы были электролитически полированы в растворе состава 20% HClO_4 и 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на установке Struers TenuPol-5 при напряжении 20 В и температуре $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$.

2.5.3 Рентгенофазовый анализ

Для идентификации фаз также проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре Bruker D8 Advance с монохроматическим $\text{Cu-K}\alpha$ излучением с шагом $2\Theta=0,05^\circ$ при экспозиции 35 с.

2.5.4 Термический анализ

Дифференциальный термический анализ на калориметре Setaram Labsys DSC–1600 использовался для определения температур ликвидуса, солидуса и фазовых превращений сплавов. Для этого использовали образец массой не более 100 мг, который помещали в один из двух тиглей, второй тигель оставался пустой. Испытание проводили в воздушной атмосфере. Скорость нагрева и охлаждения составила 5 К/мин.

2.5.5 Атомная томография

Продукты распада твердого раствора изучены с помощью метода и установки, разработанных российскими учеными из институтов А.И. Алиханова, НИЦ «Курчатовский институт» и МИФИ. Ими создан и испытан прототип атомно-зондового прибора с фемтосекундным лазерным испарением и позиционно-чувствительным микроканальным детектором с линиями задержки для томографического (3D) анализа химического состава материалов. В основе атомно-зондовой томографии лежит принцип поатомной «разборки» материалов и проекционного увеличения, ранее применявшийся в полевой ионной микроскопии, а также времяпролетная масс-спектрометрия, применяемая к каждому испаренному иону.

2.6 Термическая обработка и прокатка

Гомогенизацию сплавов осуществляли в печи Nabertherm при следующих температурах 480–520°C с точностью 1°C в течение 3 и 6 часов. После проведенной гомогенизации с последующей закалкой в воду следовало старение в печи Snol при температурах: 120, 150, 180 и 210 °C. После гомогенизации при 480-520°C и закалки в воде слиток толщиной 20 мм был прокатан в горячую при 500°C до 5 мм, а затем в холодную при комнатной температуре до толщины равной 1 мм. Далее полученные листы сплава отжигали при температурах в диапазоне 150–500°C в течение различного времени для дальнейшего зеренного анализа и испытаний на механические свойства. Проведен рекристаллизационный отжиг прокатанных листы при температуре 520°C в течение 15 минут с последующей закалкой в воду и старением при температуре 120–210°C для определения их свойств на растяжение.

2.7 Определение литейных свойств

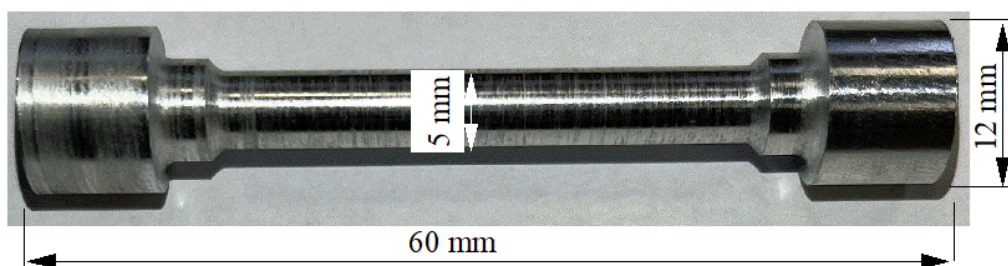
Показатель горячеломкости (ПГ) был определён по карандашной пробе, стальной разъемный кокиль. В результате получают стержни различных диаметров 6, 8, 10, 12, 14, 16 мм с вершиной постоянного диаметра 20 мм. ПГ - это минимальный диаметр стержня, при котором не наблюдались трещины на поверхности образца.

2.8 Определение механических свойств

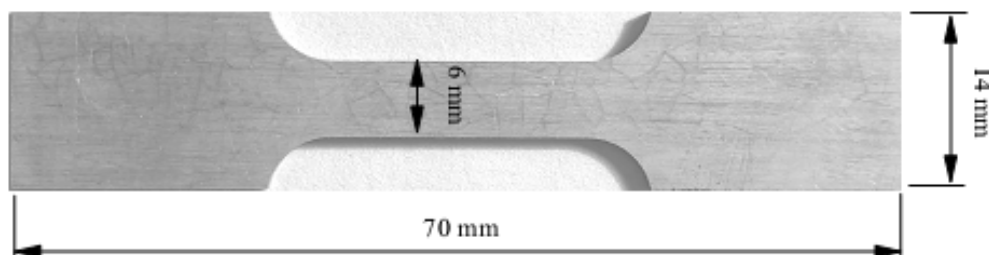
2.8.1 Испытания на растяжение

Для проведения испытаний подготовлены образцы с диаметром измерительной части 6 мм и длиной измерительной части 42 мм. Кроме того, образцы для испытаний на растяжение с шириной измерительной части 6 мм и длиной измерительной части 22 мм были вырезаны из листов толщиной 14 мм. Для каждого состояния было испытано минимум 3 образца, и было рассчитано среднее значение.

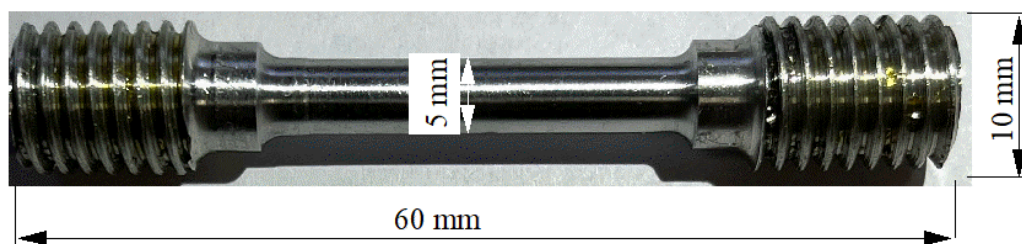
Внешний вид и размеры образцов для испытаний на растяжение показаны на рисунке 2.2.



а



б



в

Рисунок 2.2. Внешний вид и размеры образцов для испытаний на растяжение: а – цилиндрический, комнатная температура, б – плоский, комнатная температура, в – цилиндрический, повышенные температуры

Испытания на растяжение проведены при различных температурах на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 Allround с тензомером. По результатам этих испытаний определены следующие параметры: значение предела прочности, условного предела текучести и относительного удлинения [145]. Для определения характеристик при комнатной температуре выточенные образцы (рисунок 2.2, а) и при повышенных температурах ($T = 200$ и 250°C) использовали точеные образцы (рисунок 2.2, в) закрепляли в захватах со скоростью движения 4 мм/мин. Испытывали по 5-6 образцов для каждого состояния сплавов. Ошибка определения составила ± 15 МПа.

2.8.2 Измерение твердости

Твердость определяли методом Виккерса [146] с использованием алмазного индентора. На индентор в форме четырехгранной пирамиды подавалась нагрузка в 5 кг в течение 15 секунд. При проведении экспериментов использовалось 3-5 отпечатков на каждое состояние. Ошибка измерений составила ± 3 HV.

2.8.3 Испытание на сжатие

Испытание на сжатие при температурах $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$ со следующими скоростями деформации 0,01, 0,1, 1 и 10 с^{-1} проводилось на испытательном комплексе Gleeble 3800. Подготовлены цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары. Скорость нагрева составляла 5°C/с . Образец выдерживался в течение 30 секунд [147].

2.8.4 Испытание на износостойкость

Трибологические испытания по определению коэффициента трения и приведенного износа проводили на высокотемпературном трибометре «CSM Instruments» по схеме «стержень— диск». Объектом воздействия на испытуемый материал был шарик из оксида алюминия диаметром 6 мм, на который подавали нагрузку 1 Н. Для определения шероховатости и исследования дорожек износа использовали оптический профилометр «WYKO NT 110».

2.9 Определение физических и коррозионных свойств

2.9.1 Испытания на электрохимическую коррозионную стойкость

Испытания на коррозионную стойкость проводились в 3,5% водном растворе NaCl с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х с электрохимической ячейкой. В качестве электрода сравнения использовался электрод AgCl_2 , а в качестве противоиэлектрода – графитовый стержень, а в качестве рабочего электрода - образец диаметром 10 мм и длиной 60 мм.

2.9.2 Испытания на межкристаллитную коррозию

Испытания проводили минимум на 3 образцах в растворе согласно [148], время состава: 3%-ный раствор хлористого натрия NaCl плюс 1% соляной кислоты HCl (30 г/л хлористого натрия плюс 10 мл/л соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³), температура раствора 18-25°C, продолжительность испытания 24 ч.

2.9.3 Определение плотности

Плотность рассчитана по следующей по формуле:

$$\rho_{ex} = \frac{W_d}{W_d - W_s} \cdot \rho_w = \frac{W_d}{\Delta W} \cdot \rho_w , \quad (2.1)$$

где W_d – масса образца на воздухе,
 W_s - масса образца в дистиллированной воде,
 ρ_w - плотность дистиллированной воды.

Массы образца на воздухе и масса образца в дистиллированной воде была определена методом гидростатического взвешивания.

2.9.4 Определение коэффициента термического расширения

Линейный коэффициент термического расширения (КТР) определяли с использованием горизонтального дилатометра Linseis L75. Температура испытания составила от 20 до 350°C, с ошибкой в определении не более $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

3 Структура и свойства сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-0,2Zr-(0,8Mn) легированных иттрием или эрбием

При содержании цинка на уровне 3-7% и магния 1-4,5% в сплавах на основе системы Al-Zn-Mg-Cu обычно достигается максимальное упрочнение после закалки и старения [1-3]. Однако сплавы с таким соотношением Zn/Mg (более 1) обладают низким сопротивлением коррозии [1, 2] и высокой склонностью к образованию горячих трещин [4].

Основываясь на ранее проведенных исследованиях [7, 8] содержание основным добавок цинка и магния выбрано по 4,5%. Медь в высокопрочных сплавах обычно вводят на уровне 1,5%, чтобы при гомогенизации она полностью переходила в алюминиевый твердый раствор (Al). В данной работе в базовый сплав введено 2,5% меди. Избыток меди необходим для сплавов с иттрием и эрбием для образования высокотемпературных эвтектических фаз Al_8Cu_4Y и Al_8Cu_4Er [23-25]. В соответствии с этим концентрации иттрия и эрбия выбраны 0,4 и 1% соответственно, для соблюдения атомного соотношения Cu/Y и Cu/Er равного 4. Цирконий, как известно существенно повышает ликвидус алюминиевых сплавов. Для определения содержания циркония проведен расчет политермического разреза Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-(0-0,25)Zr (Рисунок 3.1,а). Согласно разрезу при увеличении содержания циркония с 0,05 до 0,2% ликвидус возрастает примерно с 680 до 800°C. Во избежание потерь легкоплавких элементов при выплавке сплавов концентрация циркония выбрана равной 0,2%, когда температура ликвидуса составляет 770°C. Согласно кривой неравновесной кристаллизации по модели Шайля (расчет в программе Thermo-Calc) в сплаве при кристаллизации образуются фазы Al_3Zr , (Al), $S(Al_2CuMg)$ и $T(AlZnMgCu)$. При этом доля эвтектики (Al)+S очень мала – около 2% (вставка на рисунке 3.1б). Марганец, как дисперсоидообразующий элемент, в алюминиевых сплавах обычно находится на уровне до 1 %.

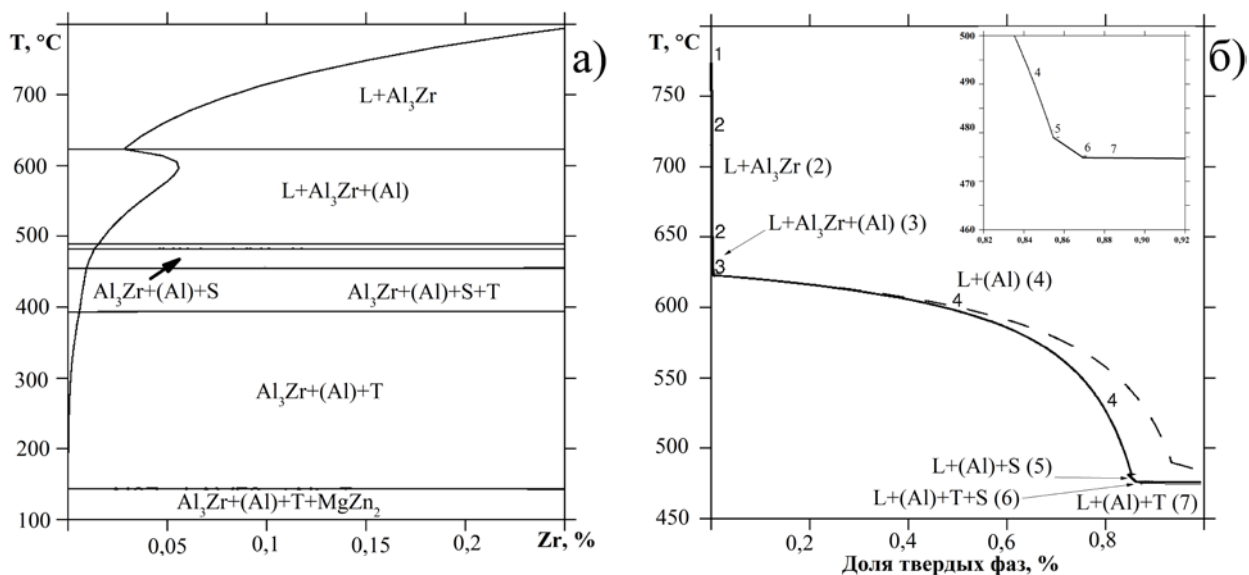


Рисунок 3.1. Политермический разрез Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-(0-0,25)Zr (а) и кривая неравновесной кристаллизации сплава Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-0,2Zr (б) (пунктир на (б) – равновесная кривая)

На основе вышеизложенного на первом этапе проведено исследование структуры и свойств сплавов составов, представленных в таблице 3.1. Содержание легирующих элементов определено в СЭМ. Сплавы с марганцем выплавлены путем переплава первых трех композиций и введения лигатур Al-5Ti-1B, Al-10Mn. Результаты исследований данной главы полностью опубликованы в работах [152-154].

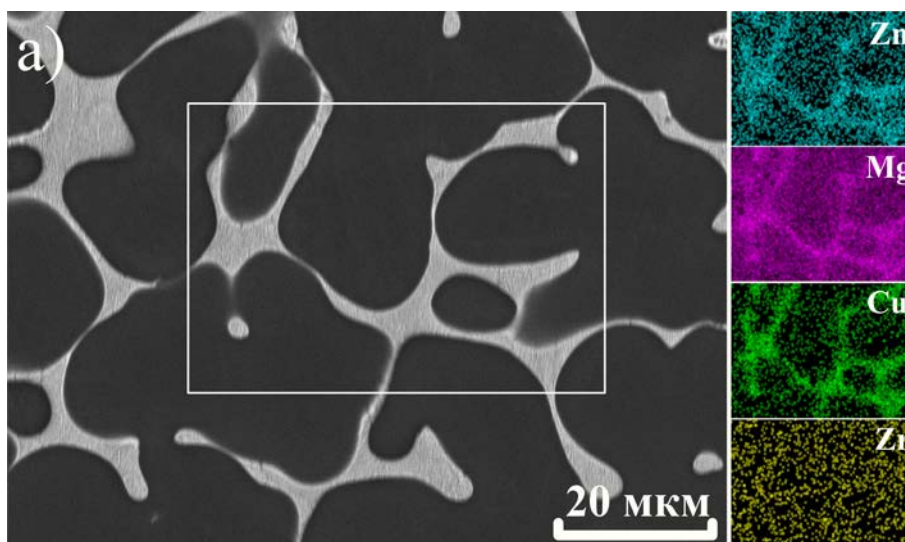
Таблица 3.1. Составы сплавов первого этапа

№№	Обозначение	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Ti	Y	Er
0	AlZnMgCu	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-		-	
1	AlZnMgCuY	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-		0,4	-
2	AlZnMgCuEr	4,8-5,1	4,1-4,2	2,4-2,6	0,2	-		-	1
00	AlZnMgCuMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8		-	-
11	AlZnMgCuYMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8		0,4	-
22	AlZnMgCuErMn	4,5-4,7	3,4-3,5	2,4-2,6	0,2	0,7-0,8		-	1

3.1 Микроструктура и фазовый состав слитков

На рисунке 3.2 приведены микроструктуры слитков первых трех сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr.

В базовом сплаве AlZnMgCuZr помимо (Al) присутствует дисперсная эвтектика с фазой Т (рисунок 3.2а). Цирконий полностью растворен в (Al). Фазы S в структуре не выделено. Фазовый состав подтверждается рентгенофазовым анализом (рисунок 3.4) – на рентгенограмме отмечены пики от (Al) и Т-фазы. После введения иттрия в сплаве AlZnMgCuY отмечено наличие двух интерметаллидов, обогащенных медью и иттрием (частицы фаз выделены кругами), и магнием, и иттрием (частица фазы выделена овалом). Фаза богатая медью и иттрием соответствует соединению Al_8Cu_4Y , что подтверждается наличием пиков на рентгенограмме (рисунок 3.4). Данных о тройной фазе AlMgY нет в базе данных, однако ранее было выявлено наличие подобной фазы в сплаве Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Y [152]. В сплаве с эрбием AlZnMgCuEr отмечено наличие трех дополнительных интерметаллидов: два состава близкого к фазе Al_8Cu_4Er (выделения овалом и прямоугольником на рисунке 3.2в) и один состава Al_3Er . Соответствующие пики выявлены на рентгенограмме (рисунок 3.4). В одной из частиц фазы Al_8Cu_4Er отмечено наличие примерно 2%Fe (частица выделена овалом на рисунке 3.2в). Железо, предположительно замещает часть атомов меди в фазе, в таком случае ее можно записать как $Al_8(Cu,Fe)_4Er$. При этом отдельных пиков от этой фазы не отмечено на рентгенограмме (рисунок 3.4). Растворение примеси железа в фазах Al_8Cu_4Y и Al_8Cu_4Er было отмечено ранее в работах [153, 154]. Концентрация иттрия и эрбия в (Al) составляет 0,1-0,2%, а цирконий так же как и в базовом сплаве не образовал интерметаллидов и полностью растворен в матрице.



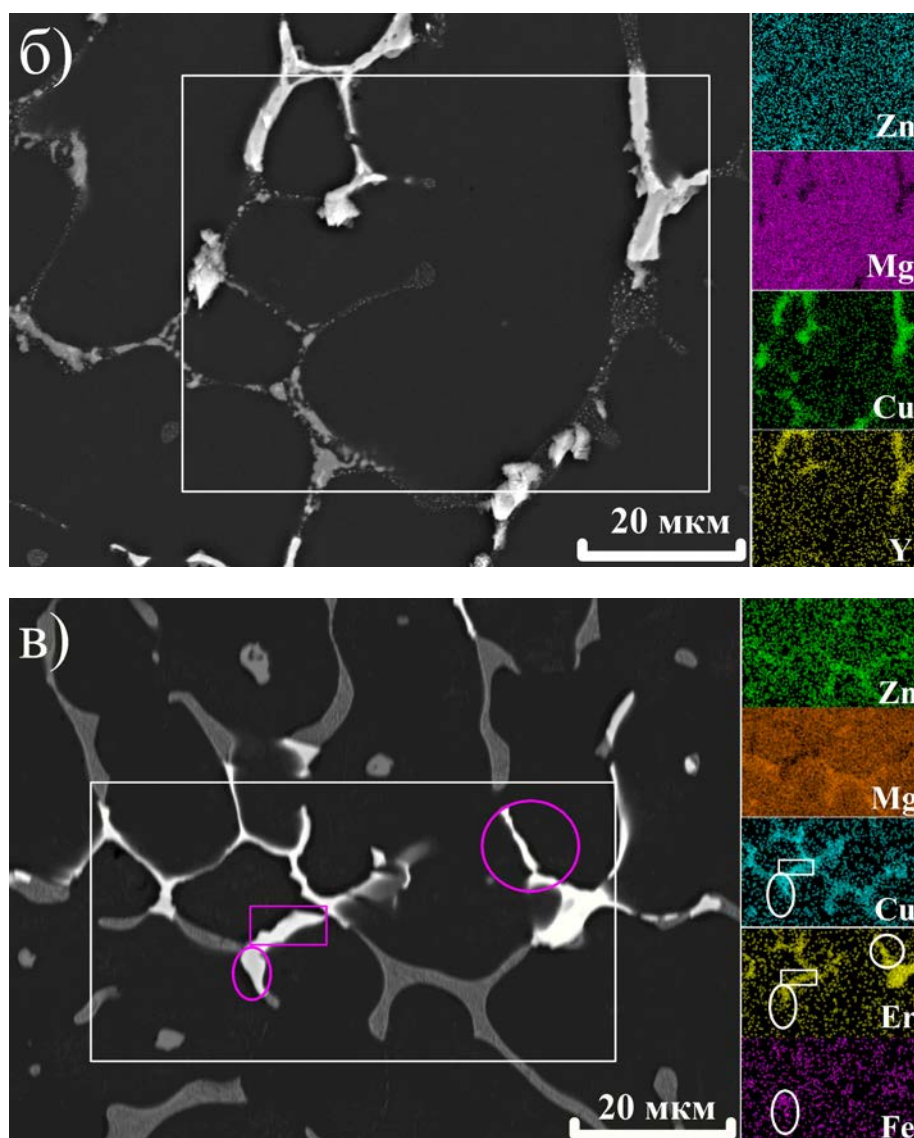
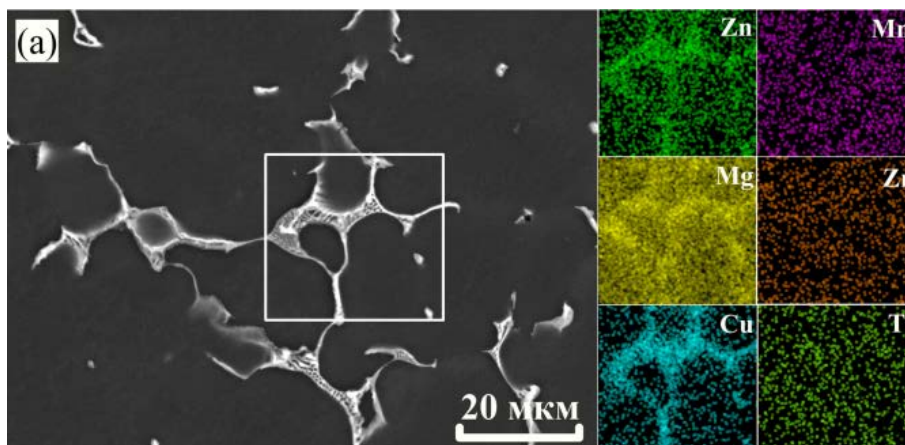


Рисунок 3.2. Литая микроструктура сплавов AlZnMgCu (а), AlZnMgCuY (б) и AlZnMgCuEr (в) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белые прямоугольники) (СЭМ) [149]

На рисунке 3.3 представлена микроструктура слитков сплавов AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr. В сплаве AlZnMgCuMn на фоне алюминиевого твердого раствора (Al) присутствует дисперсная эвтектика, интерметаллидная фаза в которой содержит Zn, Mg и Cu, согласно картам распределения элементов между фазами. Частицы интерметаллида соответствуют фазе Т (Al,Zn,Mg,Cu). Аналогичная структура сформирована в слитке сплава без марганца и титана (рисунок 3.2а). Марганец, цирконий и титан однородно распределены в матрице (Al) (рисунок 3.3а). В сплаве с иттрием AlZnMgCuMnY кроме Т кристаллизуется три различных фазы (рисунок 3.3б). Белые частицы обогащены Cu и Y, а точечный анализ в СЭМ показывает наличие в этих частицах еще 8-10%Zn, 2-3%Mg и 1%Mn (здесь и далее по тексту статьи использованы

масс.%). По составу частицы близки к фазе $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$, однако основных пиков на углах $40-42^\circ$ на рентгенограмме не выявлено (рисунок 3.4б). Пики на углах $36-37,5^\circ$ на рентгенограмме вероятнее всего соответствуют фазе $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$, наличие которой отмечено в тройном сплаве Al-Cu-Y [23]. В данном случае атомы цинка могут замещать Al в решетке фазы, а магний и марганец захватываться при анализе из (Al) . Тогда формулу фазы можно записать как $(\text{Al,Cu,Zn})_{11}\text{Y}_3$. Второй тип частиц, обогащенных Cu (20-25%), Y (8-10%) и Mn (12-14%), в которых также отмечено около 12% Zn , вероятнее всего соответствует четверной фазе $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ [29], в которой Zn замещает часть Al . В дополнение в структуре выявлены в малом количестве нежелательные первичные кристаллы, содержащие в составе Ti и Y , которые соответствуют фазе $\text{Al}_3(\text{Ti,Y})$. В сплаве AlZnMgCuMnEr помимо (Al) и T присутствуют частицы фазы богатой Cu (20-25%), Er (16-20%) и Mn (10-12%) и содержащие Zn около 10% (рисунок 3.3в). Данные частицы соответствуют фазе $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$ определенной в сплаве Al-Cu-Er-Mn-Zr [155], в которой атомы Zn также замещают Al . Согласно картам распределения элементов и точечному анализу в структуре также присутствуют частицы первичных кристаллов фазы $\text{Al}_3(\text{Ti,Er})$ (рисунок 3.3в), а рентгенофазовый анализ демонстрирует наличие пиков от фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ и Al_3Er (рисунок 3.4в). В литом состоянии среднее содержание основных растворных упрочнителей Zn (2,7-3%), Mg (1,8-2,3%) и Cu (0,6%) несколько ниже тем в сплавах без марганца (таблица 3.2).



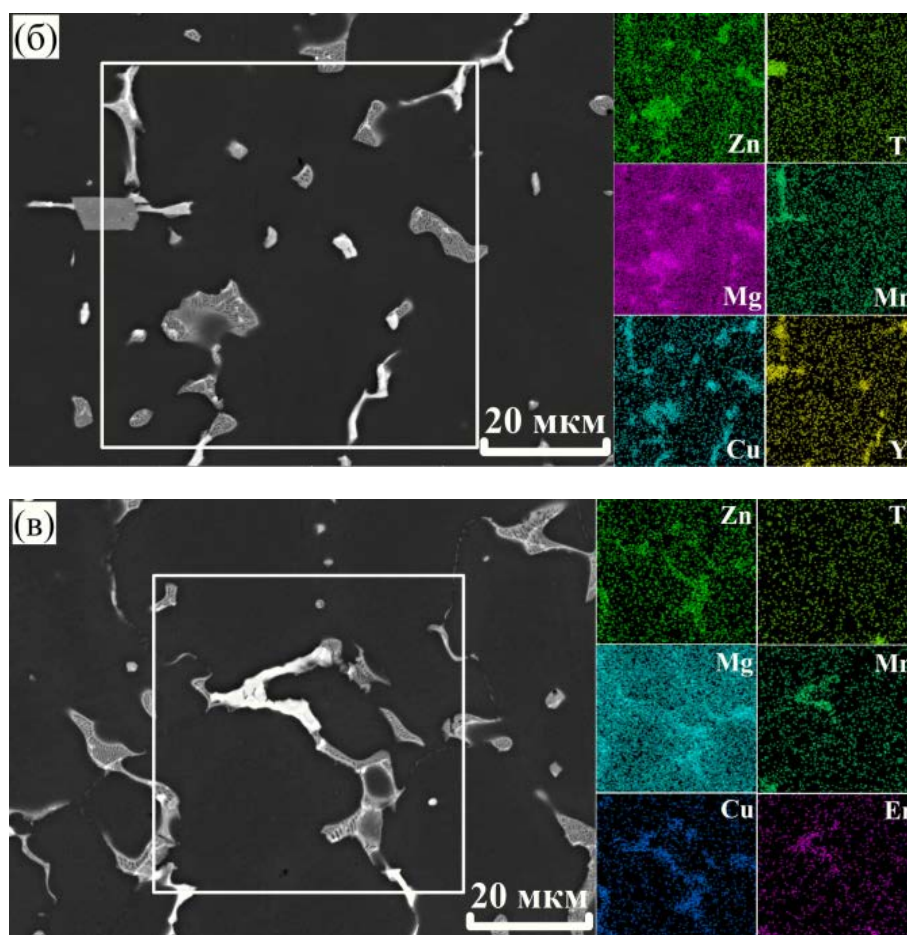
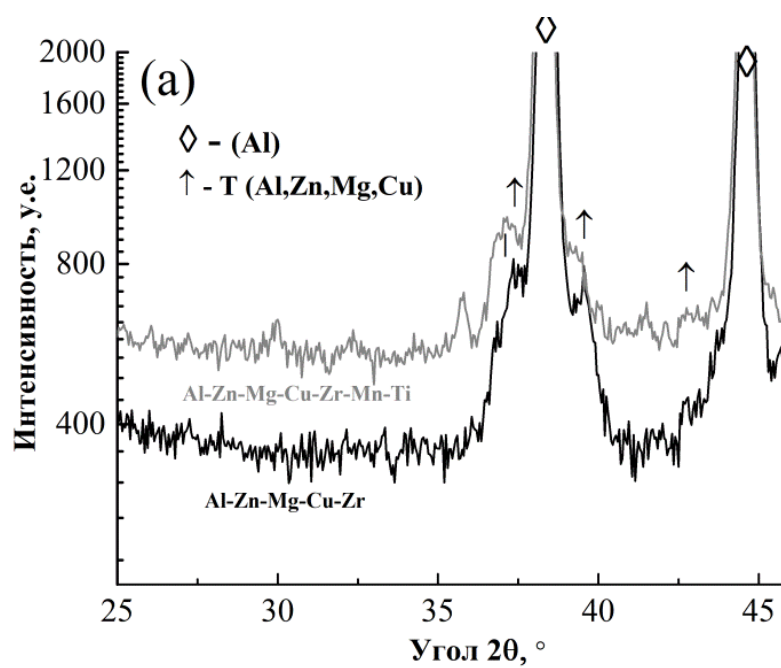


Рисунок 3.3. Микроструктура слитков сплавов AlZnMgCuMn (а), AlZnMgCuMnY (б) и AlZnMgCuMnEr (в) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (СЭМ) [149]



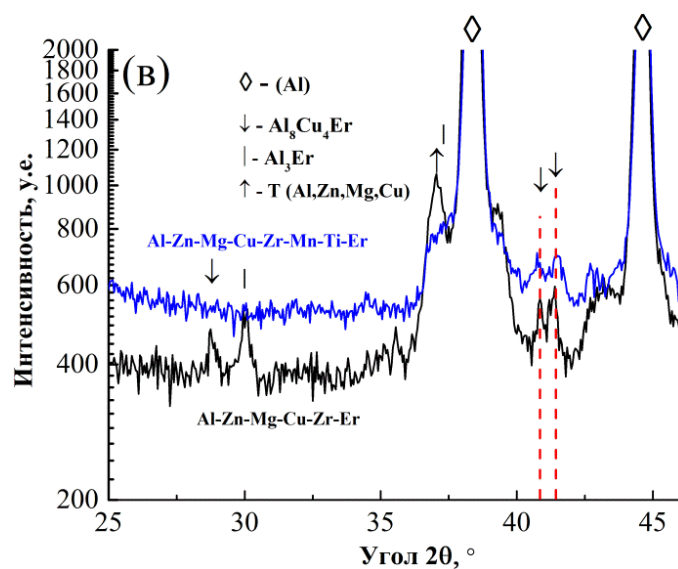
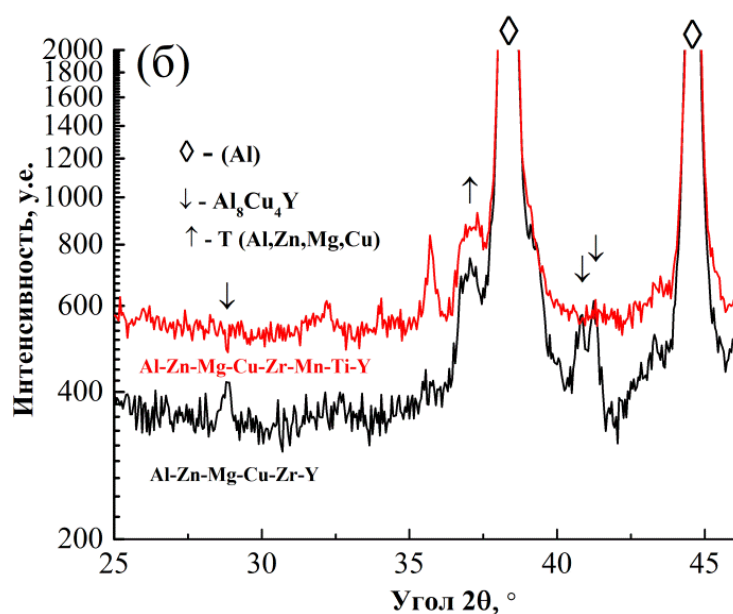


Рисунок 3.4. Рентгенограммы слитков сплавов AlZnMgCu и AlZnMgCuMn (а), AlZnMgCuY и AlZnMgCuMnY (б) и AlZnMgCuMnEr и AlZnMgCuMnEr (в) [149,150]

Таблица 3.2. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии (СЭМ)

Сплав	Литое состояние		
	Zn	Mg	Cu
AlZnMgCu	3	2,5	0,6
AlZnMgCuMn	2,7	2	0,6
AlZnMgCuY	3	2,6	0,7
AlZnMgCuZrYMn	3	2,3	0,6
AlZnMgCuEr	3	2,5	0,7
AlZnMgCuZrErMn	2,7	1,8	0,6

Модифицированные титаном сплавы с марганцем AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr имеют размер зерна 62 ± 4 , 87 ± 7 и 57 ± 3 мкм, в то время как в сплавах

AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr без титана и марганца размер зерна составляет 166 ± 25 , 173 ± 23 и 87 ± 7 соответственно (рисунок 3.5). Эрбий, как ранее отмечалось во многих работах, повышает модифицирующую способность циркония, что и приводит к формированию достаточно мелкого зерна размером 87 ± 7 мкм в сплаве AlZnMgCuEr. В случае сплава с титаном AlZnMgCuMnEr эрбий вероятнее всего замещает часть атома в кластерах Al_3Ti , Al_3Zr или $Al_3(Zr,Ti)$, которые являются центрами зарождения зерен алюминиевого твердого раствора, тем самым увеличивается число центров гетерогенного зарождения и формируется более мелкозернистая структура (рисунок 3.5в).

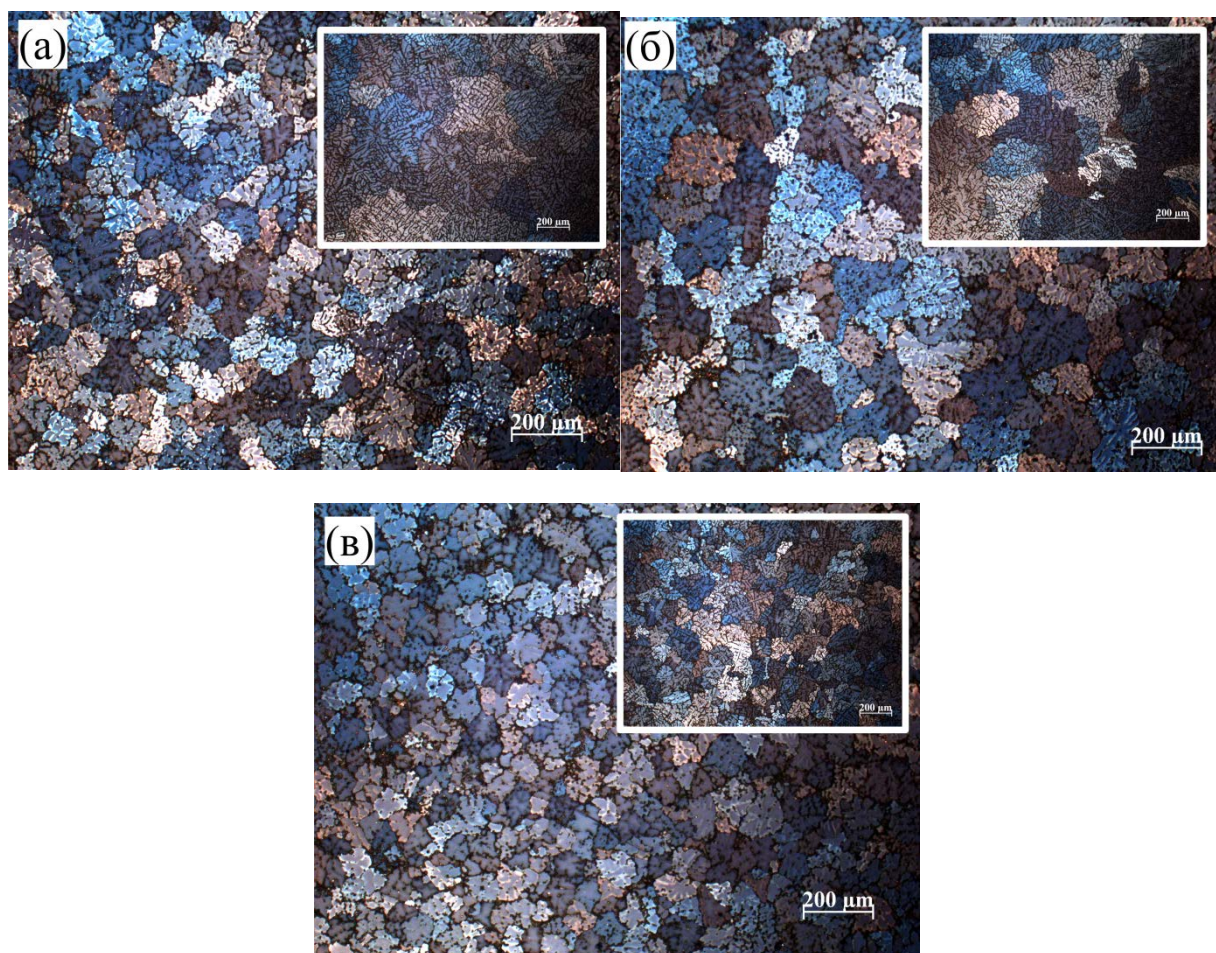
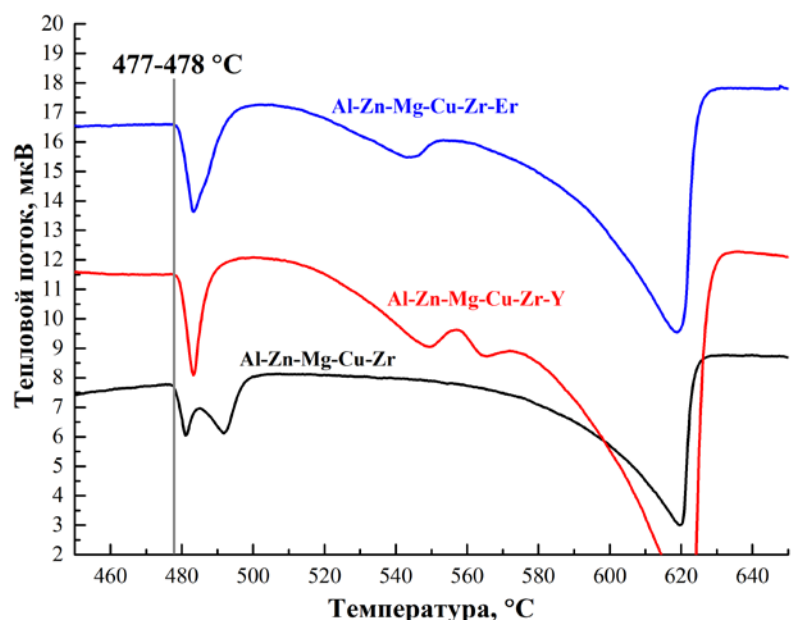


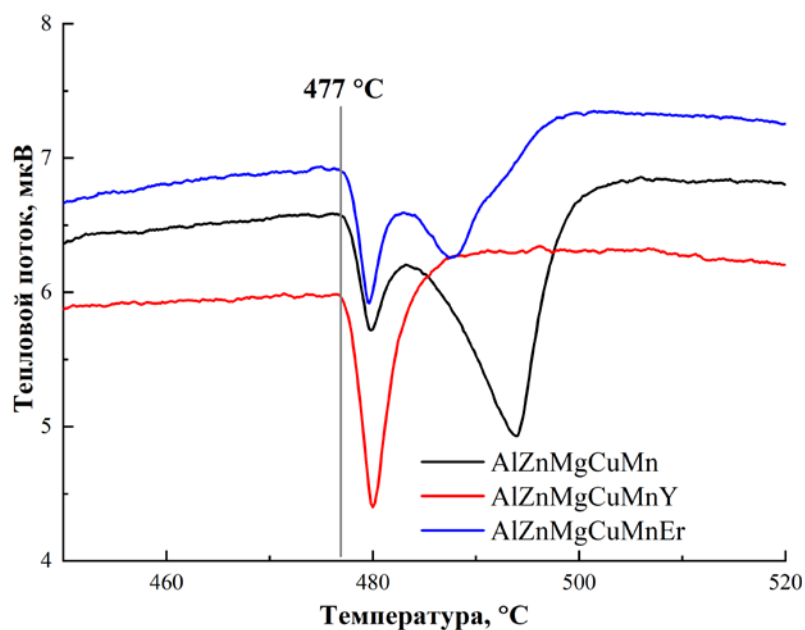
Рисунок 3.5. Микроструктура слитков сплавов AlZnMgCuMn и AlZnMgCu (вставка) (а), AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuY (вставка) (б) и AlZnMgCuMnEr и AlZnMgCu (вставка) (в) (ОМ) [150]

Температура солидуса сплава AlZnMgCu составляет 477°C (Рисунок 3.6а), что хорошо согласуется с результатами расчетов (рисунок 3.1). Два пика на ДСК кривой при нагреве соответствуют реакциям плавления Т и S фаз соответственно, что также подтверждают расчеты. Введение марганца не влияет на солидус сплава. В сплавах

AlZnMgCuY и AlZnMgCuYMn при нагреве выделен один основной первый пик при температуре солидуса и высокотемпературные пики в интервале 540-580°C, соответствующие реакциям с интерметаллидами, обогащенными иттрием. В сплавах AlZnMgCuEr и AlZnMgCuErMn плавление начинается при той же температуре и на кривой нагрева выделяется два эндотермических пика (рисунок 3.6б).



а



б

Рисунок 3.6. ДСК-кривые нагрева исследованных сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr (а) и AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr (б) [149,150]

3.2 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой

Сплавы гомогенизировали при 465°C в течение 1, 3 и 6 часов. Микроструктура сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr после гомогенизации перед закалкой представлена на Рисунках 3.7-3.9 [149]. В процессе гомогенизации происходит растворение неравновесного избытка фазы Т и сопутствующее насыщение цинком, магнием и медью (Al). После трех часов выдержки структура практически не изменяется и содержание элементов в твердом растворе стабилизируется (Таблица 3.3). При этом содержание основных твердорастворных упрочнителей в сплавах с иттрием и эрбием несколько меньше из-за образования при кристаллизации нерастворимых интерметаллидов. Параллельно в сплавах должна проходить гетерогенизация с выделением $L1_2$ дисперсоидов фаз $Al_3(Zr)$ (расчеты в ТС в таблице 3.4), $Al_3(Zr,Y)$ и $Al_3(Zr,Er)$.

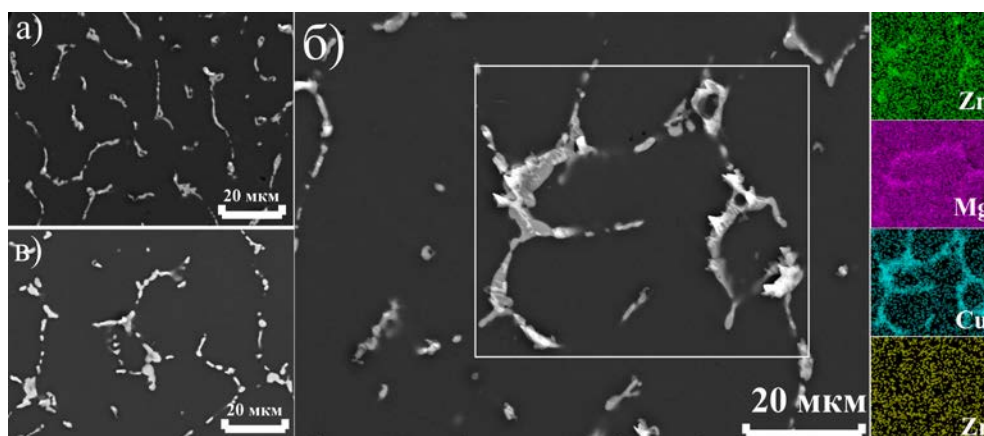


Рисунок 3.7. Микроструктура сплава AlZnMgCu после закалки с 465 °C с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 3 ч (СЭМ)

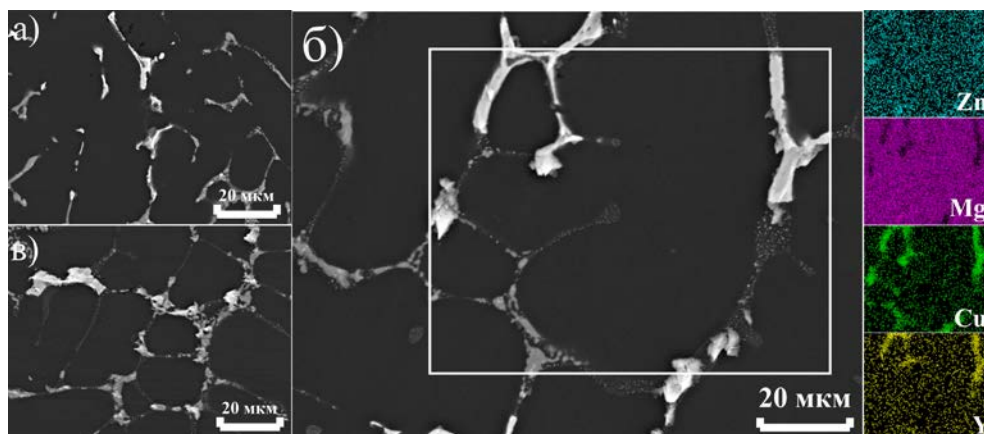


Рисунок 3.8. Микроструктура сплава AlZnMgCuY после закалки с 465 °С с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 3 ч (СЭМ)

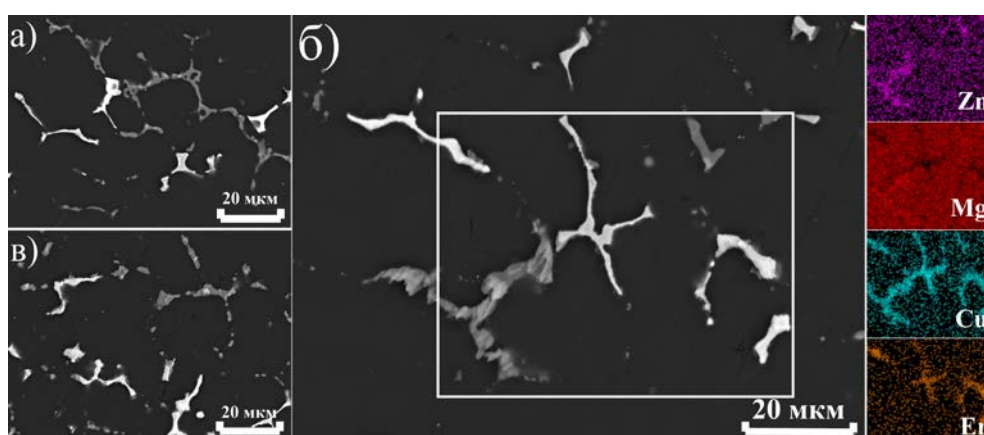


Рисунок 3.9. Микроструктура сплава AlZnMgCuEr после закалки с 465°С с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 3 ч (СЭМ)

На рисунках 3.10-3.12 представлена эволюция микроструктуры и фазового состава сплавов AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr в процессе гомогенизации перед закалкой [150]. В сплаве AlZnMgCuMn за счет растворения неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения концентрация Zn, Mg и Cu в (Al) увеличивается до 4,7-5,0; 3,5 и 1,1-1,4% соответственно (таблица 3.3). Фаза Т при этом полностью заменяется на S (Al_2CuMg), что хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов (таблица 3.4). При этом в равновесии с (Al) согласно расчетам при 465°С также присутствуют фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$, которые должны выделяться из (Al) пересыщенного при кристаллизации Mn, Zr и Ti. На изображении СЭМ (рисунок 3.10) видно большое количество светлых дисперсных включений в матрице (Al). То есть, параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация.

В процессе гомогенизационного отжига сплавов AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr протекают такие же процессы. Содержание Zn, Mg и Cu в (Al) увеличивается до 4,5-4,7; 3,5-3,6 и 1,2-1,4% соответственно (таблица 3.3), за счет растворения Т фазы и трансформации в фазу S. В твердом растворе присутствует большое количество дисперсных частиц фаз, образованных за счет распада (Al). Основное отличие вносит наличие в растворе примерно 0,2% Y и Er, которые должны растворяться в частицах фазы Al_3Zr , повышая плотность их выделения [27 – 29, 155].

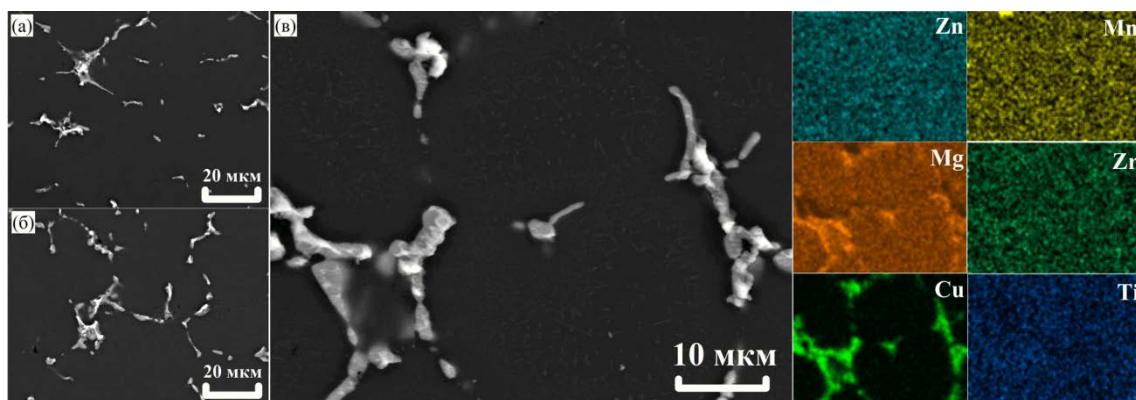


Рисунок 3.10. Микроструктура сплава AlZnMgCuMn после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 6 ч (СЭМ)

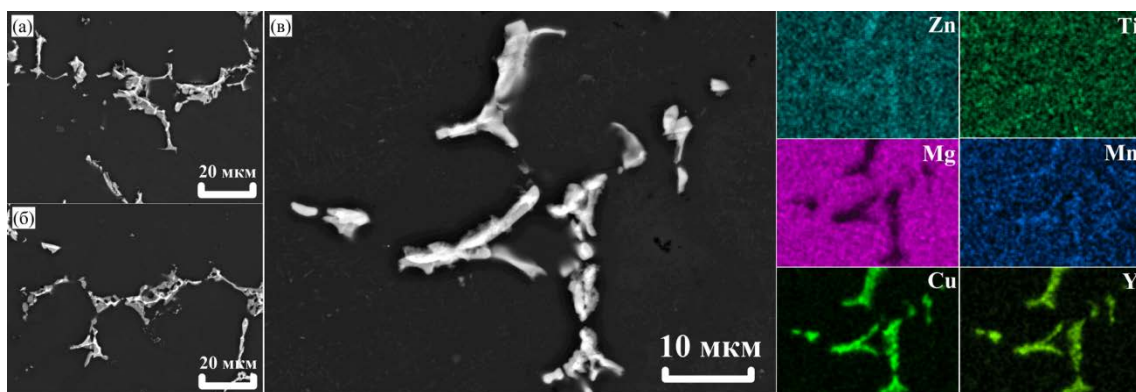


Рисунок 3.11. Микроструктура сплава AlZnMgCuMnY после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 6 ч (СЭМ)

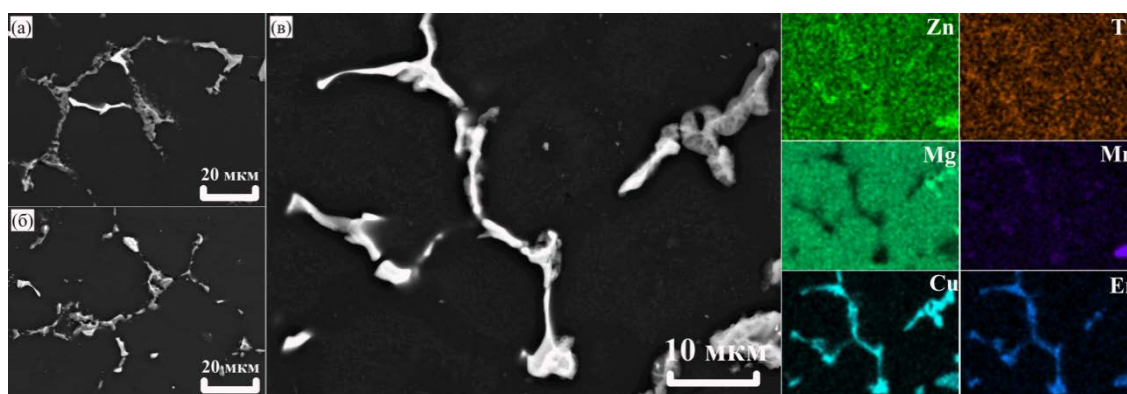


Рисунок 3.12. Микроструктура сплава AlZnMgCuMnEr после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и распределение легирующих элементов между фазами после 6 ч (СЭМ)

Таблица 3.3. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии и после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 1, 3 и 6 часов

Сплав	Литое состояние			1 час			3 часа			6 часов		
	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu
AlZnMgCu	3	2,5	0,6	5	4	1	5	4	1,1	5	4	1,1
AlZnMgCuMn	2,7	2	0,6	4,7	3,5	1,1	4,9	3,5	1,3	5	3,5	1,4
AlZnMgCuY	3	2,6	0,7	4,9	4,2	1	5	4,4	1	5	4,4	1,1
AlZnMgCuZrYMn	3	2,3	0,6	4	3,2	1,1	4,5	3,5	1,2	4,6	3,6	1,4
AlZnMgCuEr	3	2,5	0,7	4,5	4,2	1	4,8	4,3	1	4,9	4,3	1
AlZnMgCuZrErMn	2,7	1,8	0,6	4,4	3,2	1	4,5	3,5	1,2	4,7	3,5	1,2

Таблица 3.4. Фазовый состав сплавов при температуре 465°C (ТС)

Сплав	массовая доля, %			
	(Al)	Al ₃ Zr	S	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃
AlZnMgCu	ост.	0,35	2,6	-
AlZnMgCuMn	ост.	0,34	1,4	3,2

3.3 Упрочнение при старении и свойства на сжатие

Согласно расчетам в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т (Al,Zn,Mg,Cu) (таблица 3.5) . В сплавах с марганцем из-за меньшего содержания легирующих элементов в (Al) должна образовываться меньшая объемная доля продуктов старения.

Таблица 3.5. Фазовый состав (Al) сплавов при температурах старения в массовых % (ТС)

Сплав (состав (Al))	120°C		180°C		250°C	
	Т	η	Т	η	Т	η
AlZnMgCu (5Zn-4Mg-1,1Cu)	13,4	-	12,5	-	11,1	-
AlZnMgCuMn(5Zn-3,5Mg-1,4Cu)	11,9	1,3	11,5	0,9	10,5	0,4
AlZnMgCuY (5Zn-4,4Mg-1Cu)	14,1	-	12,9	-	11,3	-
AlZnMgCuZrY Mn (4,6Zn-3,6Mg-1,4Cu)	12,9	-	12,2	-	10,8	-
AlZnMgCuEr (4,8Zn-4,3Mg-1Cu)	13,7	-	12,5		11	-
AlZnMgCuZrErMn (4,7Zn-3,5Mg-1,2Cu)	12,4	-	11,7		10,3	-

Сформированные после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 3 часов отличия в микроструктуре и составе (Al) в сплавах с марганцем и без него оказывают видимое влияние на кинетику старения сплавов. На рисунке 3.13 приведены зависимости твердости от времени старения при температурах 120, 150, 180, 210 и 250°C в сопоставлении со сплавами без марганца и титана. После трехчасовой гомогенизации при 465°C и закалки твердость сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr составила 98HV, 91HV и 88HV соответственно. Последующее старение (пунктирные линии на рисунке) при температуре 150°C показывает больший прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом уровне твердости во всех сплавах. Достижение пика твердости после старения при 180°C сокращается до 1-3 часов, при этом сплав с эрбием начинает уступать в величине упрочнения. Перестаривание при температурах 210 и 250°C протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. С учетом, что кинетику старения определяет в основном состав (Al), а во всех сплавах по основным элементам цинку, магнию и меди он одинаков (таблица 3.3), то различия в кинетике определяют дисперсоиды, образованные при гомогенизации перед закалкой.

В сплавах с марганцем и титаном твердость после закалки составляет 105HV, 101HV и 104HV соответственно. Большая твердость обеспечена выделением дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (таблица 3.4) из пересыщенного при кристаллизации (Al), т.е. гетерогенизацией в процессе гомогенизационного отжига перед закалкой. При этом из-за меньшей легированности (Al) в сплавах AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr достигается меньший упрочняющий эффект от старения (сплошные линии на рисунке 3.13). Прирост твердости в сплавах с марганцем на 10-20HV меньше чем в сплавах без марганца и титана, но кинетика старения не имеет существенных отличий.

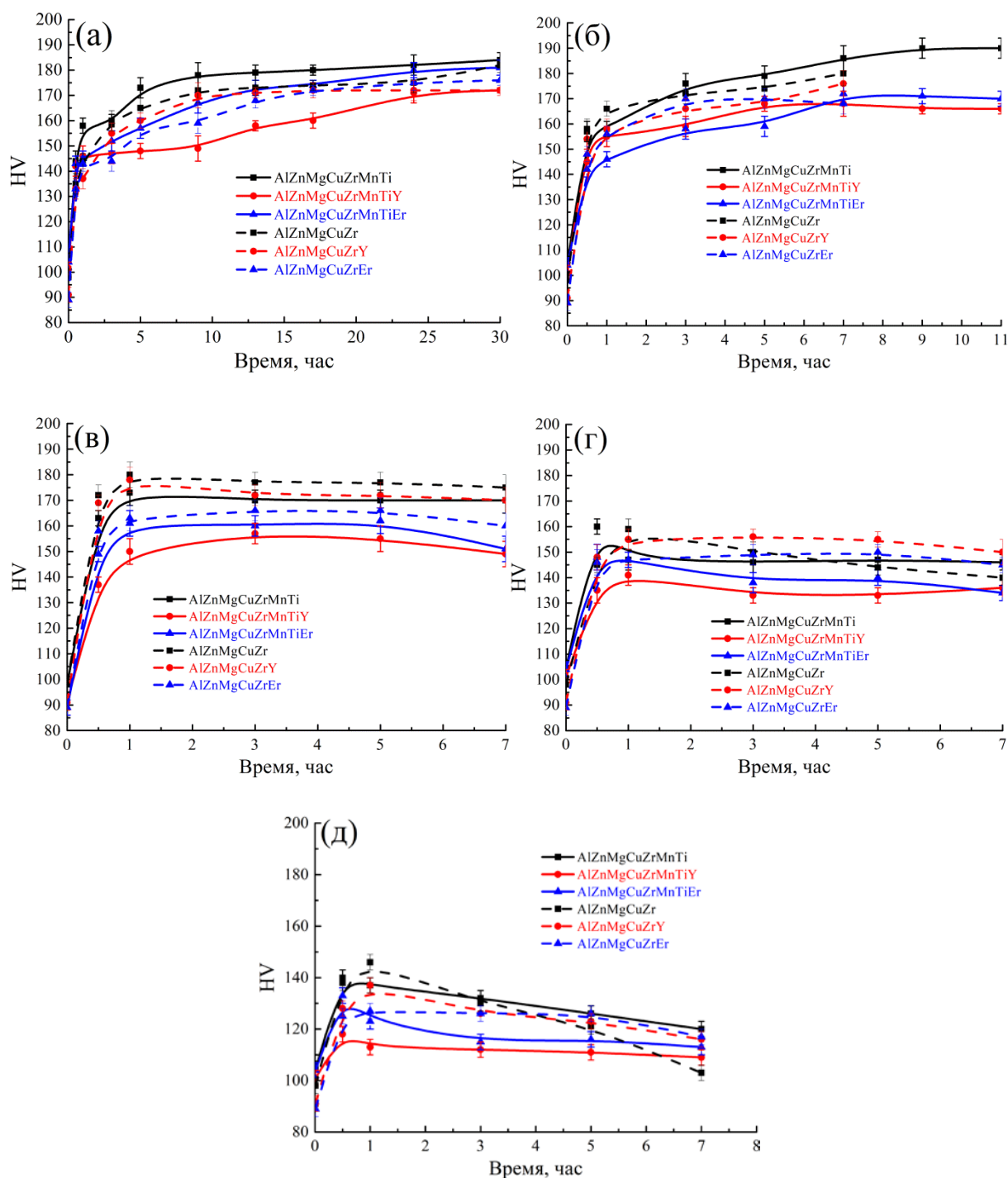


Рисунок 3.13. Зависимости твердости HV от времени старения после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 3 часов (пунктирные линии для сплавов без марганца и титана): а - 120°C, б - 150°C, в - 180°C, г - 210°C и д - 250°C [150]

В таблице 3.6 представлены значения предела текучести на сжатие при разных температурах после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 3 часов и старения при 180°C в течение 3 часов [150]. Предел текучести сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr при комнатной температуре находится на уровне 420-460

МПа. С повышением температуры испытания предел текучести снижается до 265—295 МПа при 250°C. При этом сплавы с добавками иттрия и эрбия незначительно уступают по пределу текучести, что вероятно связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы. Однако сплавы с добавками отличаются лучшей технологичностью при литье – показатель горячеломкости по карандашной пробе их составил 14 мм против 16 мм у сплава без добавок. Легированные марганцем и титаном сплавы практически не уступают по уровню предела текучести, а при повышении температуры до 300-350°C даже наблюдается тенденция к превалированию.

Таблица 3.6. Предел текучести на сжатие (МПа) при разных температурах после закалки и старения при 180°C в течение 3 часов

Сплав	20°C	200°C	250°C	300°C	350°C
AlZnMgCuZr	435±10	360±5	295±5	175±10	92±5
AlZnMgCuZrMnTi	470±10	322±5	290±15	177±5	105±10
AlZnMgCuZrY	420±15	335±15	265±5	167±5	95±5
AlZnMgCuZrYMnTi	467±15	320±10	263±5	178±5	91±5
AlZnMgCuZrEr	460±15	335±15	285±5	162±5	89±5
AlZnMgCuZrErMnTi	462±20	305±5	237±10	180±5	101±5

3.4 Структура и свойства после термомеханической обработки

Прокатку гомогенизированных при 465°C в течение 3 часов слитков проводили при температуре 440°C с 20 до 2 мм и при комнатной температуре с 2 до 1 мм. Сплавы AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr не удалось прокатать в холодную, листы растрескивались. Из-за высокого содержания растворных упрочнителей и интерметаллидов кристаллизационного происхождения сплавы имеют низкую технологическую пластичность. В сплавах с марганцем примерно на 1% ниже количество Zn/Mg/Cu, что позволило получить 1 мм листы с конечной холодной прокаткой.

На рисунке 3.14 представлена микроструктура листов исследуемых сплавов после прокатки. В процессе прокатки все вытянутые частицы интерметаллидов, которые присутствовали после гомогенизации (рисунки 3.10-3.12) раздробились. На фоне достаточно компактных частиц фаз кристаллизационного происхождения размером 1-2 мкм в алюминиевой матрице равномерно распределены частицы дисперсоидов, образованных в процессе гомогенизации перед закалкой, т.е. гетерогенизации.

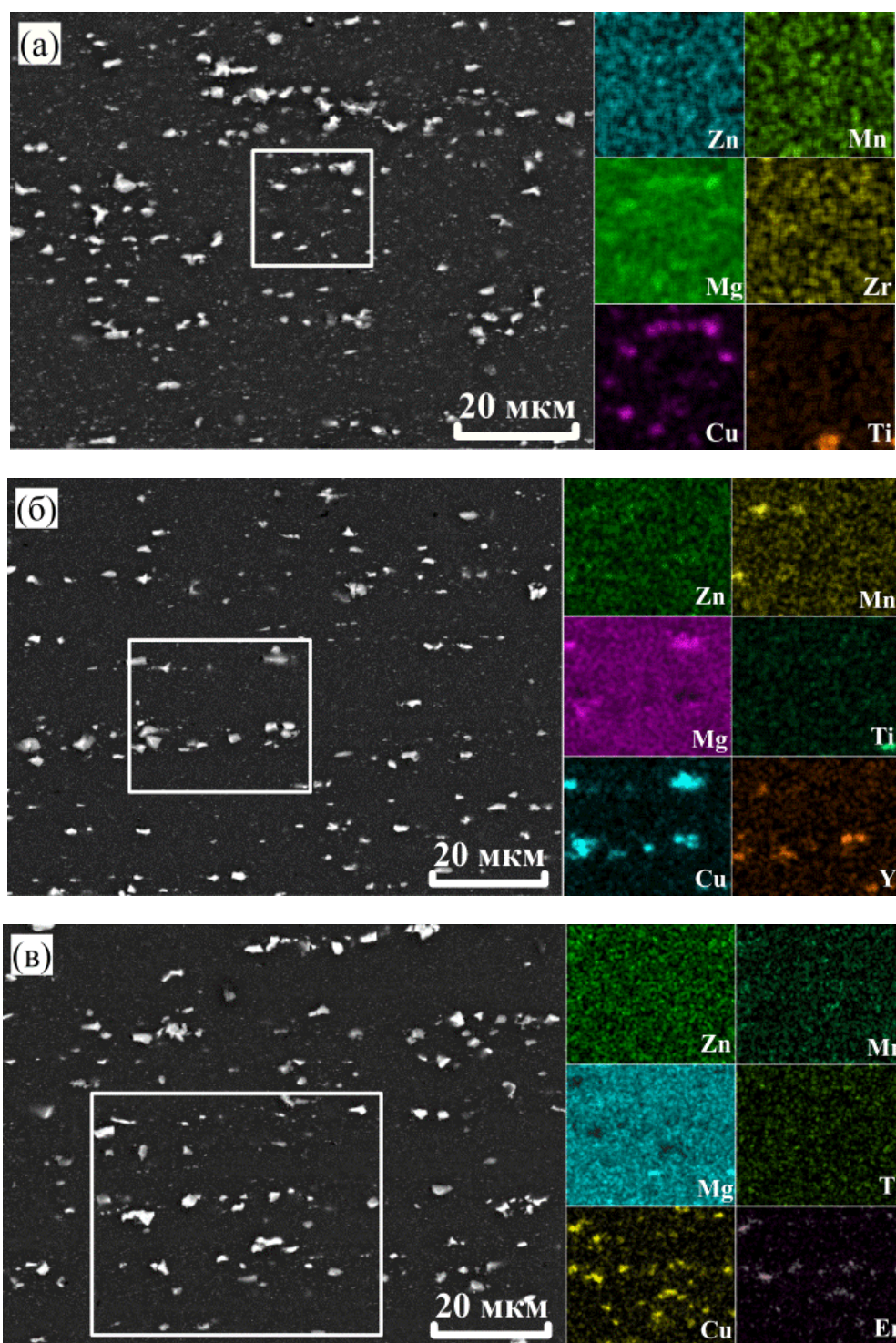


Рисунок 3.14. Микроструктура листов сплавов AlZnMgCuMn (а), AlZnMgCuMnY (б) и AlZnMgCuMnEr (в) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (СЭМ) [151]

После прокатки листы сплавов отжигали при температурах 120-250°C. На рисунке 3.15 представлены зависимости твердости от времени отжига при данных температурах.

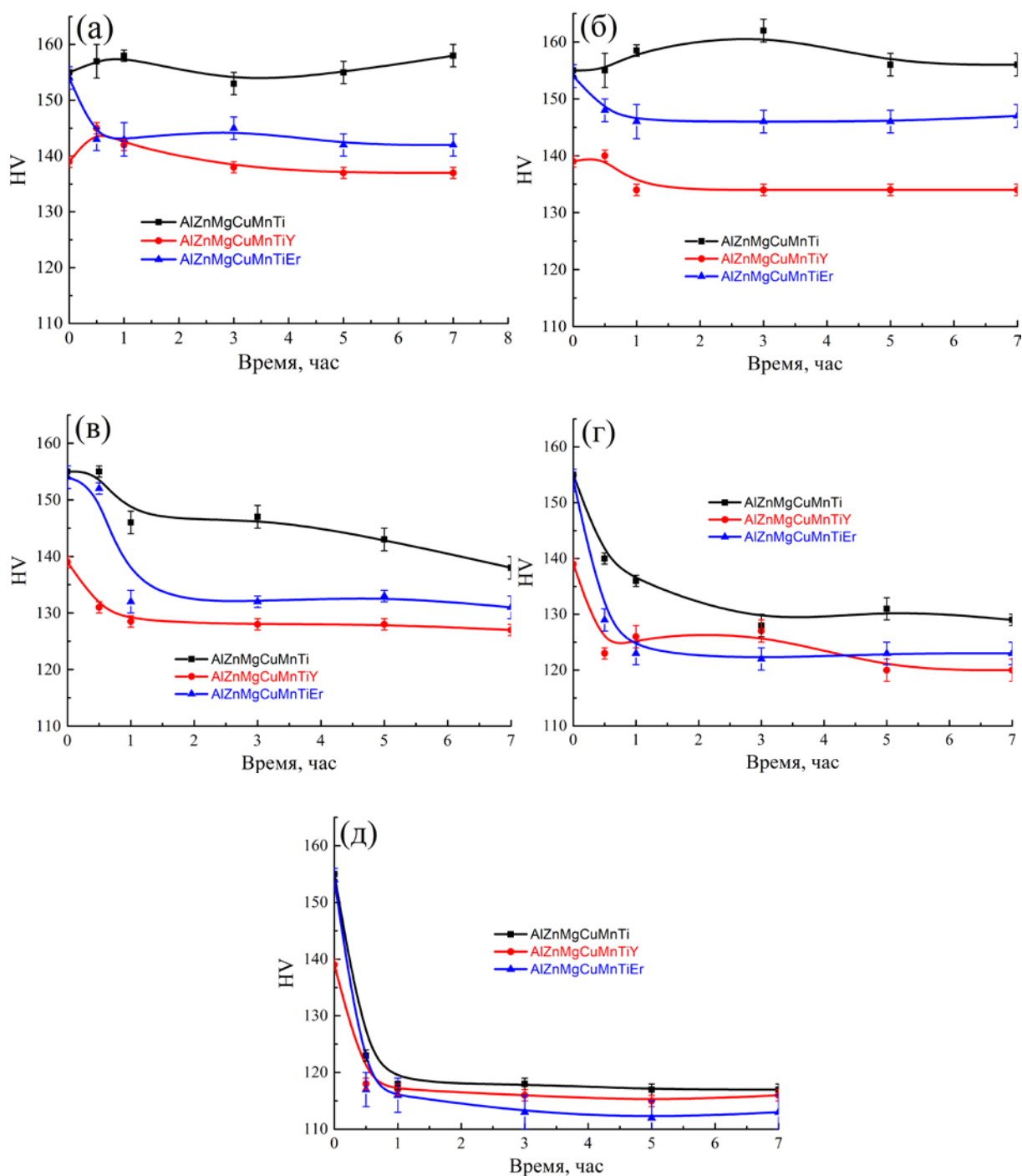


Рисунок 3.15. Зависимости твердости HV от времени отжига листов при разных температурах: а - 120°C, б - 150°C, в - 180°C, г - 210°C и д - 250°C [151]

Низкотемпературный отжиг при 120-150°C может совмещать протекание двух конкурирующих процессов: первый – разупрочнение, связанное с возвратом и полигонизацией, второй – старение, после горячей и холодной прокатки. В результате для сплавов AlZnMgCuMn и AlZnMgCuMnY можно отметить незначительный рост твердости. Для сплава же AlZnMgCuMnEr разупрочнение перекрывает эффект от старения и

твердость снижается на 5-10HV. Увеличение температуры отжига до 180-250°C приводит к полному превалированию полигонизации над старением. В результате, после отжига при 180°C твердость снижается на 12-20HV до 130-140HV. При увеличении температуры до 250°C через час отжига твердость снижается до 110-120HV и стабилизируется при увеличении времени до 7 часов.

Твердость сплавов достаточно хорошо коррелирует с пределом текучести при испытании на растяжение (таблица 3.7) [151]. По результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожженном при 120-150°C в течение одного часа состоянии сплавы AlZnMgCuMnTi и AlZnMgCuMnTiEr имеют высокий предел текучести 417-456 МПа при низком относительном удлинении 2-5,2%.

Таблица 3.7. Механические свойства на растяжение после прокатки и отжига

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	AlZnMgCuMn			AlZnMgCuMnY			AlZnMgCuMnEr		
Деформированное	497±5	517±1	2±1	423±1	445±2	2,9±0,1	488±3	512±4	1,3±0,1
Отжиг 120°C, 1 час	456±4	503±3	5,2±0,1	393±2	445±1	3,1±0,3	435±7	475±15	2,7±0,9
Отжиг 150°C, 1 час	426±1	475±5	2±1	382±1	437±1	3,0±1,0	416±1	471±3	3,1±0,3

При повышении температуры до 300°C разупрочнение в исследуемых сплавах протекает одинаково (рисунок 3.16), при этом в листах сохраняется нерекристаллизованная структура. В сплаве AlZnMgCuMn после одночасового отжига при 350°C (Рисунок 3.17а) структура полностью рекристаллизована со средним размером зерна 10 мкм. В то же время в сплавах с иттрием и эрбием формируется частично рекристаллизованная структура со средним размером зерна 5 мкм (рисунок 3.17б,в). Результаты измерения твердости листов (Рисунок 3.16) после отжига при 350°C показывают резкое падение твердости в сплаве AlZnMgCuMn в сравнение с дополнительно легированными сплавами, что подтверждает структурные исследования. Наличие дополнительных диспресидообразующих элементов иттрия и эрбия повышает плотность выделения частиц в процессе гомогенизационного отжига, повышая температуру начала рекристаллизации. Дальнейшее повышение температуры отжига листов до 400°C практически приводит к выравниванию твердости листов. При этом в легированных иттрием и эрбием сплавах наблюдается частично рекристаллизованная структура (рисунок 3.17 д,е), а твердость несколько выше, чем в листе сплава AlZnMgCuMn (рисунок 3.16), в котором структура полностью рекристаллизована (Рисунок 3.17г). Часовой отжиг при 450°C существенно не сказывается на зеренной

структуре (рисунок 3.17ж-и). Отжиг в течение 15 минут при температуре гомогенизации 465°C формирует в сплавах однородную рекристаллизованную структуру (Рисунок 3.17к-м).

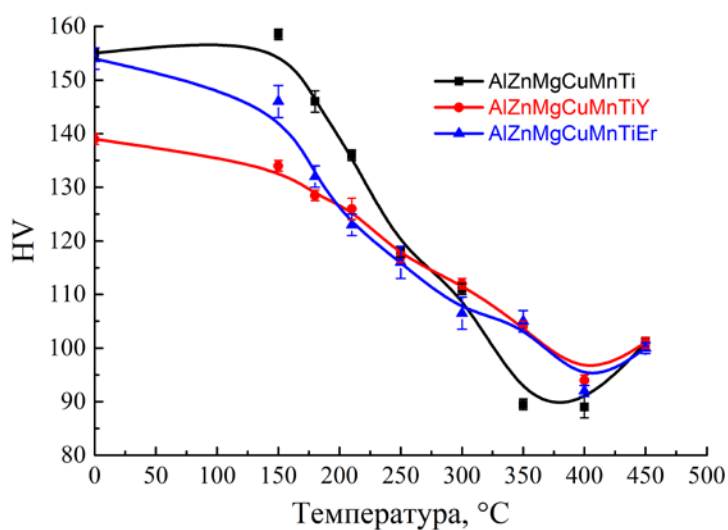
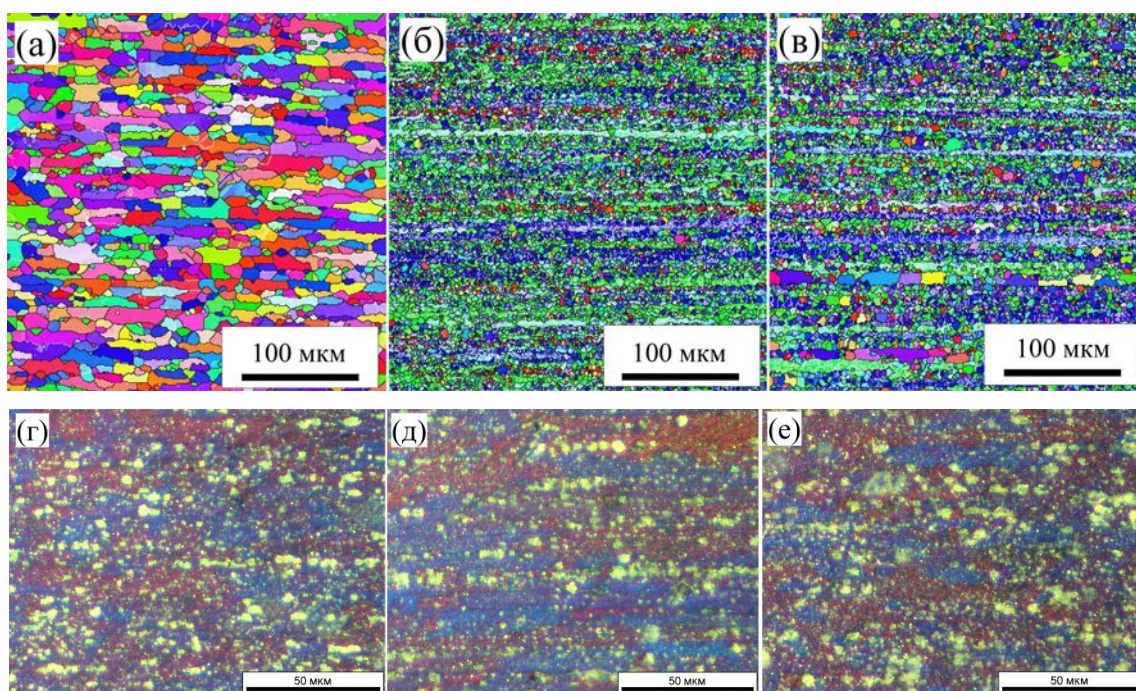


Рисунок 3.16. Зависимости твердости HV от температуры одночасового отжига листов [151]



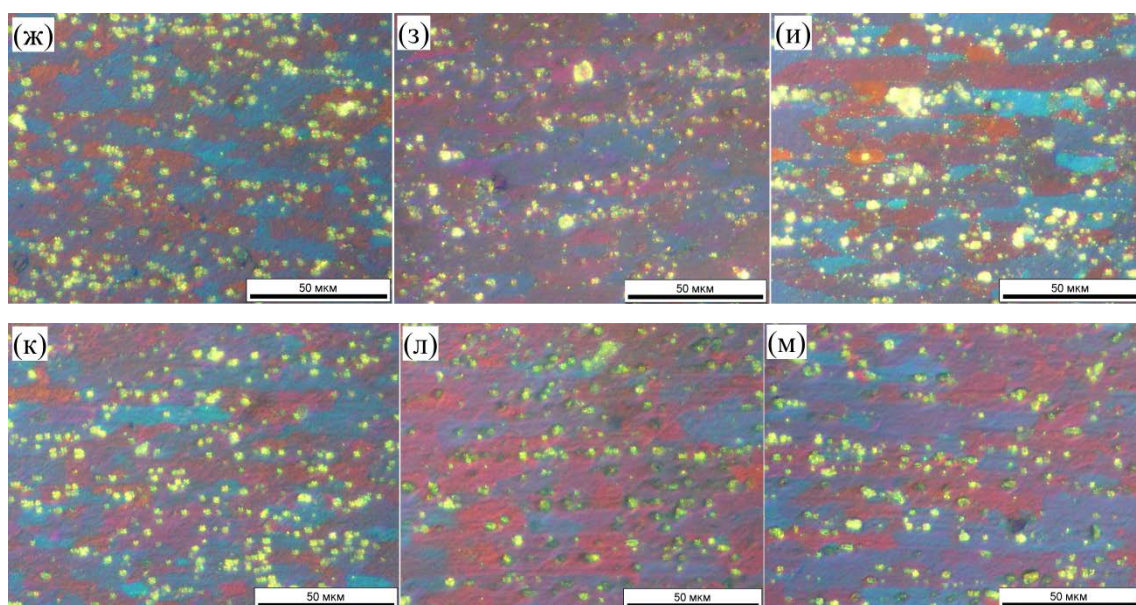


Рисунок 3.17. Зеренная структура листов после одночасового (а-и) и 15 минутного (к-м) отжига листов сплавов AlZnMgCuMnTi (а,г,ж,к), AlZnMgCuMnTiY (б,д,з,л) и AlZnMgCuMnTiEr (в,е,и,м): а-в - 350°C, г-е - 400°C, ж-и - 450°C, к-м - 465°C (а-в – СЭМ-EBSD, г-м - ОМ) [151]

После закалки с 465°C листы сплавов старили при температурах 120 и 150°C. С увеличением времени старения наблюдается качественно одинаковая кинетика упрочнения (рисунок 3.18) в сравнение со старением слитков этих же сплавов (рисунок 3.13). При этом после закалки и старения при 120°C исследуемые сплавы имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10% (таблица 3.8). Полученные свойства выше, чем в плакированных листах сплава В95А [156] и прутках сплавов 1915 и 1925 [157] и находятся на уровне прутков из сплава В95 [157].

Таблица 3.8. Механические свойства на растяжение после прокатки, закалки (465°C, 15 минут) и старения

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	AlZnMgCuMn			AlZnMgCuMnY			AlZnMgCuMnEr		
120°C, 16	447±7	538±	11±1,5	414±	526±2	10,5±1,	419±	522±	10,5±1,
150°C, 5 ч	367±7	496±	11,8±0,	350±	475±1	12±1	349±	492±	13,8±0,
150°C, 3 ч	330±1	480±	12,1±0,	322±	480±2	11,5±1,	325±	477±	8±1

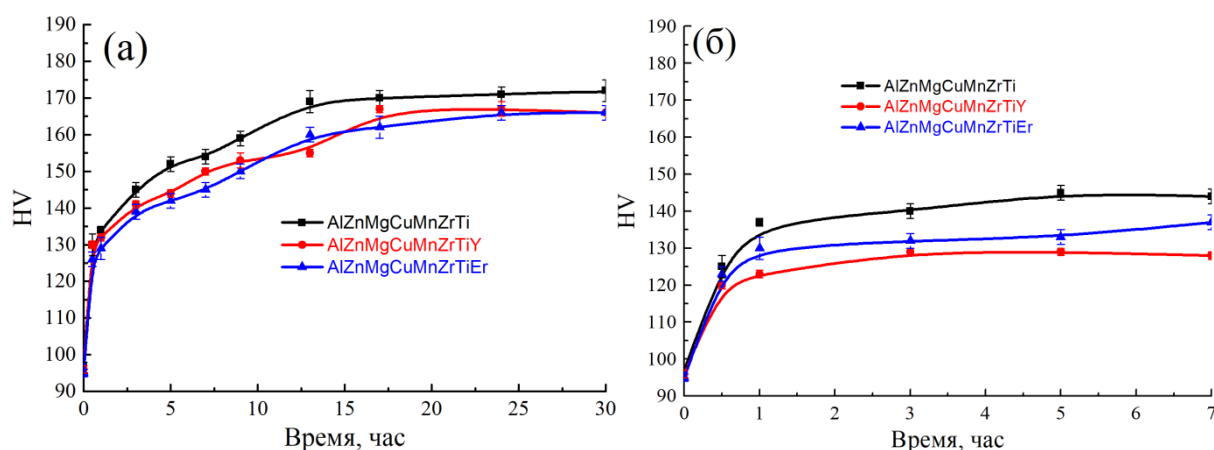


Рисунок 3.18. Зависимости твердости HV от времени старения листов при разных температурах после закалки с 465°C с выдержкой 15 минут: а - 120°C, б - 150°C

3.5 Выводы по Главе 3.

Исследовано влияние 0,4%Y и 1%Er на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства после литья, закалки и старения и после термомеханической обработки новых литейных и деформируемых сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-0,2Zr-(0,8Mn-0,1Ti).

1. В сплаве AlZnMgCuY помимо алюминиевого твердого раствора и фазы Т отмечено наличие двух интерметаллидов фаз Al_8Cu_4Y и AlMgY кристаллизационного происхождения. В сплаве с эрбием AlZnMgCuEr отмечено наличие трех дополнительных интерметаллидов фаз Al_8Cu_4Er , $Al_8(Cu,Fe)_4Er$ и Al_3Er . В некоторых частицах фазы Al_8Cu_4Er растворяется до 2%Fe. Введение марганца в сплав AlZnMgCuY приводит к образованию фаз $(Al,Cu)_{11}Y_3$ и $Al_{25}Cu_4Mn_2Y$, а в сплаве AlZnMgCuEr кристаллизуется фаза $Al_{25}Cu_4Mn_2Er$. При этом в данных фазах растворяется до 12 %Zn, который замещает атомы алюминия в решетке фаз.

2. В процессе гомогенизации фазы, обогащенные иттрием или эрбием, практически не изменяют своей морфологии, а фаза Т растворяется и трансформируется в S фазу. При этом в равновесии с (Al) согласно расчетам присутствуют фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и $Al_3(Zr,Ti)$. Микроструктурные исследования подтверждают наличие частиц в (Al), т.е. параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация. Протекание гетерогенизации обеспечивает большую на 7–15 HV твердость сплавам с марганцем в закаленном состоянии, но они имеют более бедный твердый раствор по содержанию Zn, Mg и Cu, что снижает упрочнения при старении.

3. Старение при температуре 150°C показывает большой прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом уровне твердости во всех сплавах. Перестаривание при 210 и 250°C протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. С учетом, что кинетику старения определяет в основном состав (Al), то различия можно объяснить более бедным по основным элементам цинку, магнию и меди твердым раствором и дисперсоидами, образованными при гомогенизации перед закалкой в сплавах с добавками.

4. Сплавы с добавками иттрия и эрбия незначительно уступают по пределу текучести при повышенных температурах, что вероятно связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы, но отличаются лучшей технологичностью при литье. Легированные марганцем и титаном сплавы практически не уступают по уровню предела текучести, а при повышении температуры до 300-350°C несколько превосходят.

5. В процессе низкотемпературного отжига листов при 120-150°C после прокатки за счет конкуренции процессов разупрочнения (возврат и полигонизация) и старения после горячей и холодной прокатки для сплавов AlZnMgCuMn и AlZnMgCuMnY отмечено незначительное повышение твердости. Увеличение температуры отжига до 180-250°C приводит к полному превалированию полигонизации над старением. По результатам испытаний на растяжение в деформированном и отожженном при 120-150°C в течение одного часа состоянии сплавы AlZnMgCuMn и AlZnMgCuMnEr имеют высокий предел текучести 417-456 МПа при небольшом относительном удлинении 2-5,2 %.

6. В сплаве AlZnMgCuMn после одночасового отжига при 350°C структура полностью рекристаллизована, в то время как в сплавах с иттрием и эрбием рекристаллизация только начинается. Наличие дополнительных дисперсоидообразующих элементов иттрия и эрбия повышает плотность выделения частиц в процессе гомогенизационного отжига, повышая температуру начала рекристаллизации и твердость листов сплавов. После закалки с 465°C и старения при 120°C исследуемые сплавы имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10 %. Полученные свойства выше чем в плакированных листах сплава B95A и прутках сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне прутков из сплава B95.

4 Структура и свойства сплавов Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-0,2Zr легированных иттрием или эрбием

Основным недостатком сплавов исследованных в Главе 3 является низкая технологическая пластичность, связанная с высоким содержанием основных твердорастворных упрочнителей Zn/Mg/Cu. В сплавах с марганцем образование дополнительных интерметаллидов кристаллизационного происхождения связывает часть меди в фазу устойчивую к фрагментации, что также негативно сказывается на пластичности и упрочнении от старения. В данной связи дальнейшая оптимизация составов направлена на снижение содержания Zn и Mg, выведением марганца из состава, выплавкой на технически чистом алюминии марки А7 для определения влияния примесей. В результате в базовом сплаве AlZnMgCu снижено содержание Zn и Mg до 4%, а меди повышено с 2,5 до 4%, введен титан для модифицирования зерна, и получен сплав Al4Zn4Mg4Cu (таблица 4.1). Содержание циркония также ограничено сильным повышением ликвидуса, т.е. необходимостью повышать температуру плавки и литья выше 800°C (рисунок 4.1), что повлечет потери легкоплавких магния и цинка при выплавке. В процессе неравновесной кристаллизации базового сплава Al4Zn4Mg4Cu образуются последовательно фазы Al₃Fe, Mg₂Si, S(Al₂CuMg), T(AlZnMgCu) и MgZn₂ (рисунок 4.1б), в результате неравновесный солидус снижается и составляет 475°C (рисунок 4.1б и таблица 4.2). По модели, предложенной в работе [8], проведен расчет показателя горячеломкости (ПГ) по величине расчетного эффективного интервала кристаллизации (ЭИК). Расчетный ПГ (таблица 4.2) находится на уровне медистого силумина [4] и нового литейного сплава АЦ7Мг3Н4 [5]. При этом дополнительное легирование базовых сплавов иттрием или эрбием приводит к увеличению доли эвтектики и, соответственно, к снижению ПГ, т.е. улучшению технологичности при литье. Экспериментально определённый ПГ для сплава Al4Zn4Mg4Cu составил 12–14 мм, а для сплавов с иттрием (Al4Zn4Mg4CuY) или эрбием (Al4Zn4Mg4CuEr) – 12 мм. Содержание иттрия и эрбия повышено до примерно 1 и 1,8% для образования дисперсной фазы Al₈Cu₄Y(Er). Аналогичные расчеты проведены для сплава Al3Zn3Mg3Cu (таблица 4.1) со сниженным до 3% содержанием Zn и Mg, повышенной медью до 3% (рисунок 4.2). В процессе неравновесной кристаллизации сплава Al3Zn3Mg3Cu образуются последовательно фазы Al₃Fe, Mg₂Si, Al₇Cu₂Fe, S(Al₂CuMg), T(AlZnMgCu) и MgZn₂ (рисунок 4.2б), и неравновесный солидус составляет также 475°C (рисунок 4.1б и таблица 4.2). Расчетный ПГ сплава Al3Zn3Mg3Cu составил 14 мм, что близко к экспериментально определённому 14–16 мм. Для сплавов Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr

экспериментально определённый ПГ=14 мм. Содержание иттрия и эрбия в сплавах Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr повышено до примерно 1 и 1,8 % (таблица 4.1).

В результате на втором этапе проведено исследование структуры и свойств сплавов составов, представленных в таблице 4.1. Содержание легирующих элементов определено в СЭМ. Содержание примесей железа и кремния соответствует технически чистому алюминию марки А7. Результаты настоящей главы опубликованы в работах [158-160].

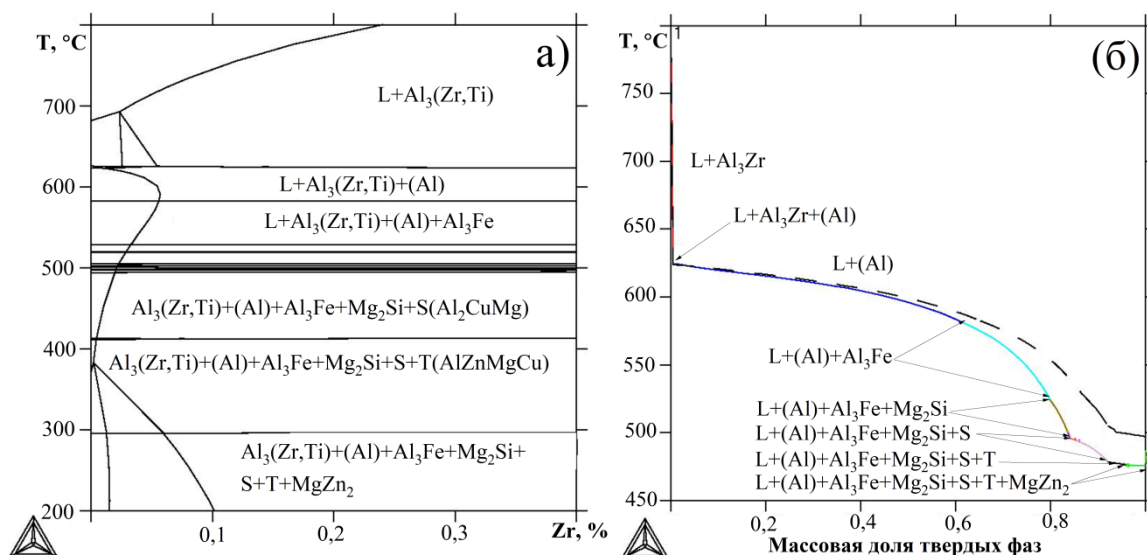


Рисунок 4.1. Политермический разрез системы Al-4Zn-4Mg-4Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-(0-0,4)Zr (а) и кривая неравновесной кристаллизации (пунктирная линия – равновесная кривая) для сплава Al-4Zn-4Mg-4Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr [158]

Таблица 4.1. Составы сплавов второго этапа

№№	Обозначение	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe и Si	Ti	Y	Er
50	Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ Cu	3,6-3,8	3,5-3,8	3,5-4,4	0,2	по 0,15	0,1	-	-
51	Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY	4,1	3,7-3,8	4,0-4,2	0,2	по 0,15	0,1	1,1	-
52	Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr	4,0-4,3	3,8-4,0	3,8-3,9	0,2	по 0,15	0,1	-	1,8-2,1
60	Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu	2,6-3,0	2,6-2,7	2,9-3,1	0,2	по 0,15	0,1	-	-
61	Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY	3,0-3,3	2,8-3,0	2,8-3,0	0,2	по 0,15	0,1	0,4-0,6	-
62	Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr	2,8-3,0	2,7-3,0	2,9-3,0	0,2	по 0,15	0,1	-	1,4

Таблица 4.2. Расчетные критические температуры и расчетные значения ЭИК и ПГ

Сплав	$T_{лик}, ^\circ C$	$T_{сол}, ^\circ C$	$T_{65\%}, ^\circ C$	$T_{нс}, ^\circ C$	ЭИК, $^\circ C$	ПГ _{расч} , мм
Al4Zn4Mg4Cu	773	497	573	475	98	12,5
Al3Zn3Mg3Cu	761	505	595	475	120	14

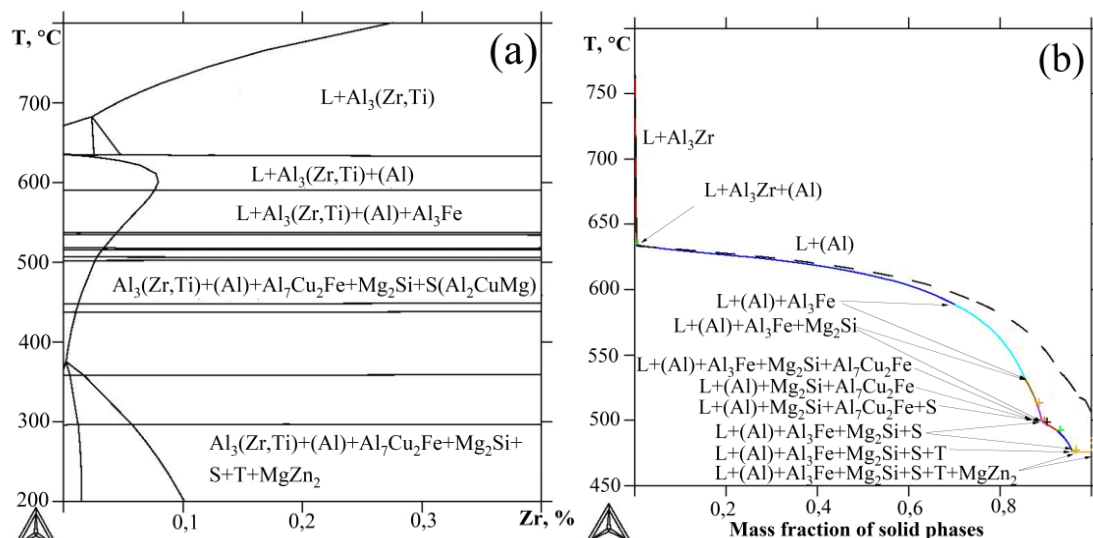


Рисунок 4.2. Политермический разрез системы Al-3Zn-3Mg-3Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-(0-0,4)Zr (a) и кривая неравновесной кристаллизации (пунктирная линия – равновесная кривая) для сплава Al-3Zn-3Mg-3Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr [159]

4.1 Микроструктура и фазовый состав слитков

Улучшению технологичности при литье также способствует модифицирование зеренной структуры при легировании иттрием или эрбием. Размер зерна слитка сплава Al4Zn4Mg4Cu составляет 150 ± 20 мкм, а в сплавах с иттрием или эрбием - 50 ± 7 мкм и 42 ± 5 мкм соответственно (рисунок 4.3). Согласно термодинамическим расчетам (рисунок 2), кристаллизация сплава начинается с образования первичных кристаллов $Al_3(Zr,Ti)$. Однако в условиях неравновесной кристаллизации происходит подавление их роста и зародыши фазы $Al_3(Zr,Ti)$, имея близкую к алюминиевому твёрдому раствору (Al) решетку, выступают центрами для гетерогенного зарождения (Al). Дополнительное легирование иттрием или эрбием повышает объемную долю зародышей и соответственно их количество, что приводит к существенному измельчению зеренной структуры.

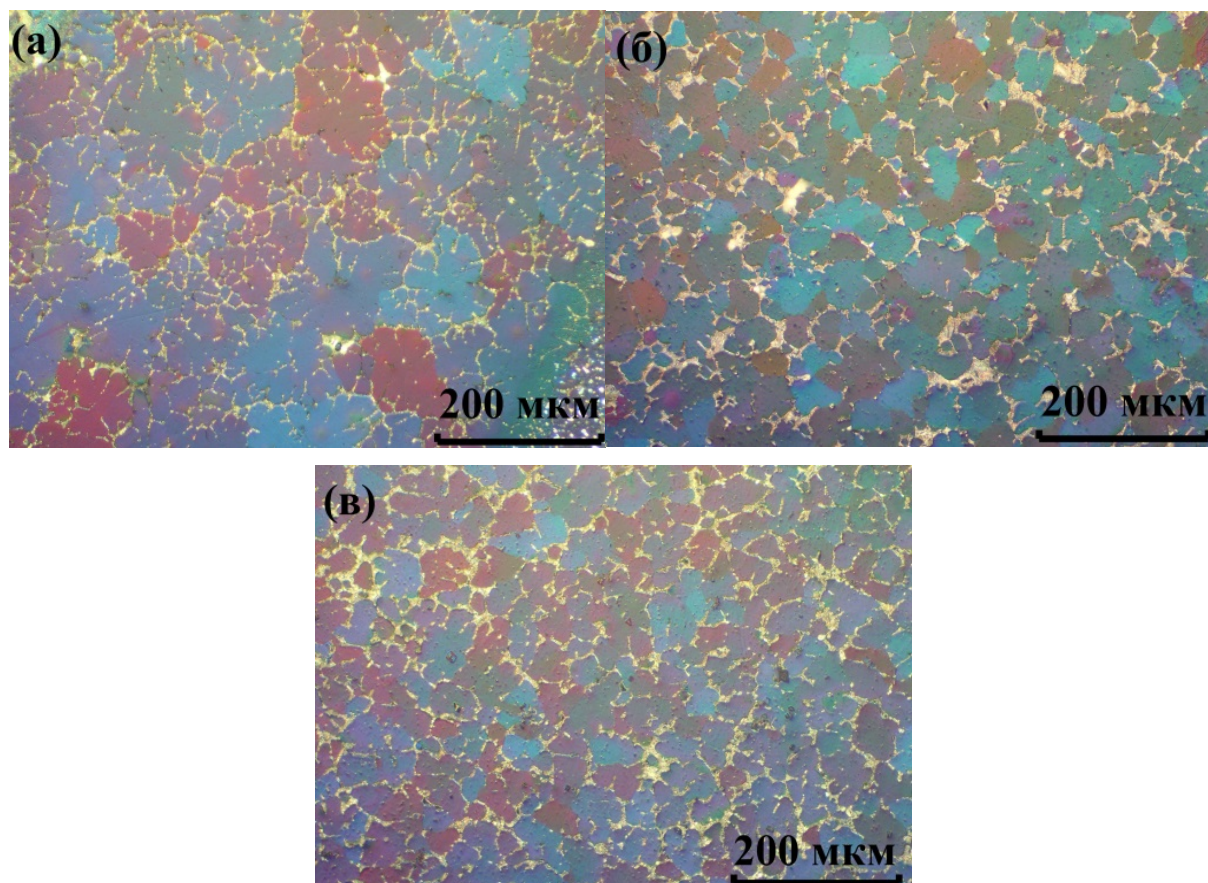


Рисунок 4.3. Зеренная структура слитков сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ (а), $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ (б) и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ (в) (ОМ) [158]

Сплавы $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$, $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ получены литьем в медную водоохлаждаемую изложницу (МИ) и в стальную изложницу (СИ), в которых реализуются разные скорости охлаждения при кристаллизации. Слитки из МИ использованы для прокатки, а слитки из СИ для выточки образцов для определения свойств при растяжении при разных температурах. На рисунке 4.4 представлена зеренная структура слитков, отлитых в разные изложницы. Небольшие отличия в скорости охлаждения не оказали влияния на размер зерна. Средний размер зерна в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ составил 100 ± 15 мкм. Иттрий и эрбий в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ измельчает зерно по ранее описанному механизму до 80 ± 10 и 45 ± 10 мкм соответственно.

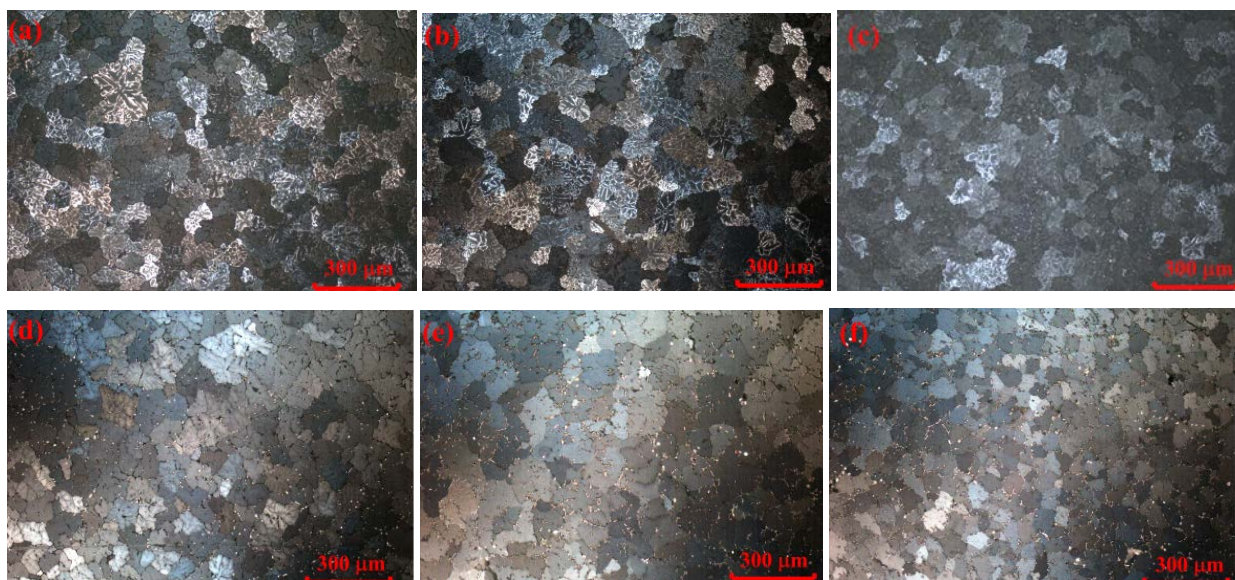


Рисунок 4.4. Зеренная структура слитков сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a,d), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (b,e) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (d,f) (a-c МИ, d-f СИ) (ОМ) [159]

Более высокая скорость охлаждения приводит к измельчению дендритной ячейки с 22 ± 4 мкм (СИ, рисунок 4.5a) до 12 ± 3 мкм (МИ, рисунок 4.5b). Однако, как было продемонстрировано авторами работы [161] такое различие в размере дендритной ячейки не оказывает влияния на механические свойства.

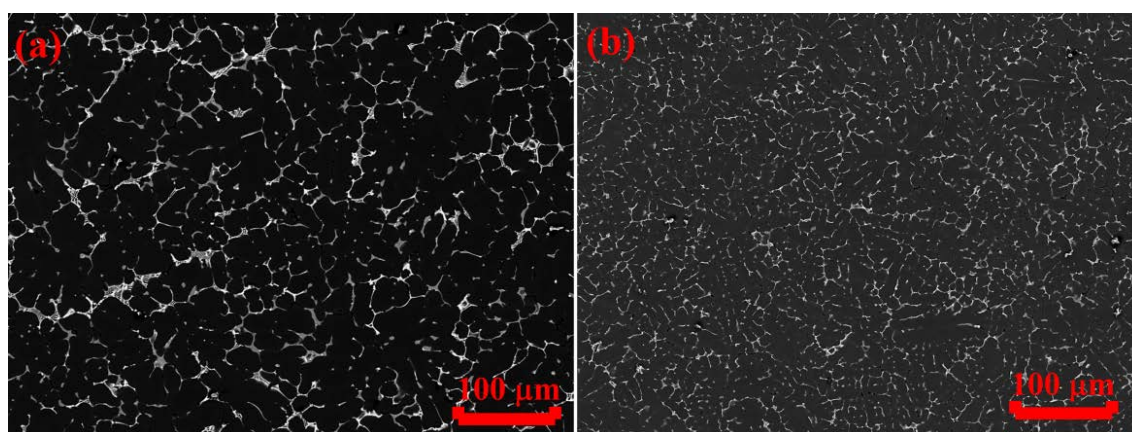
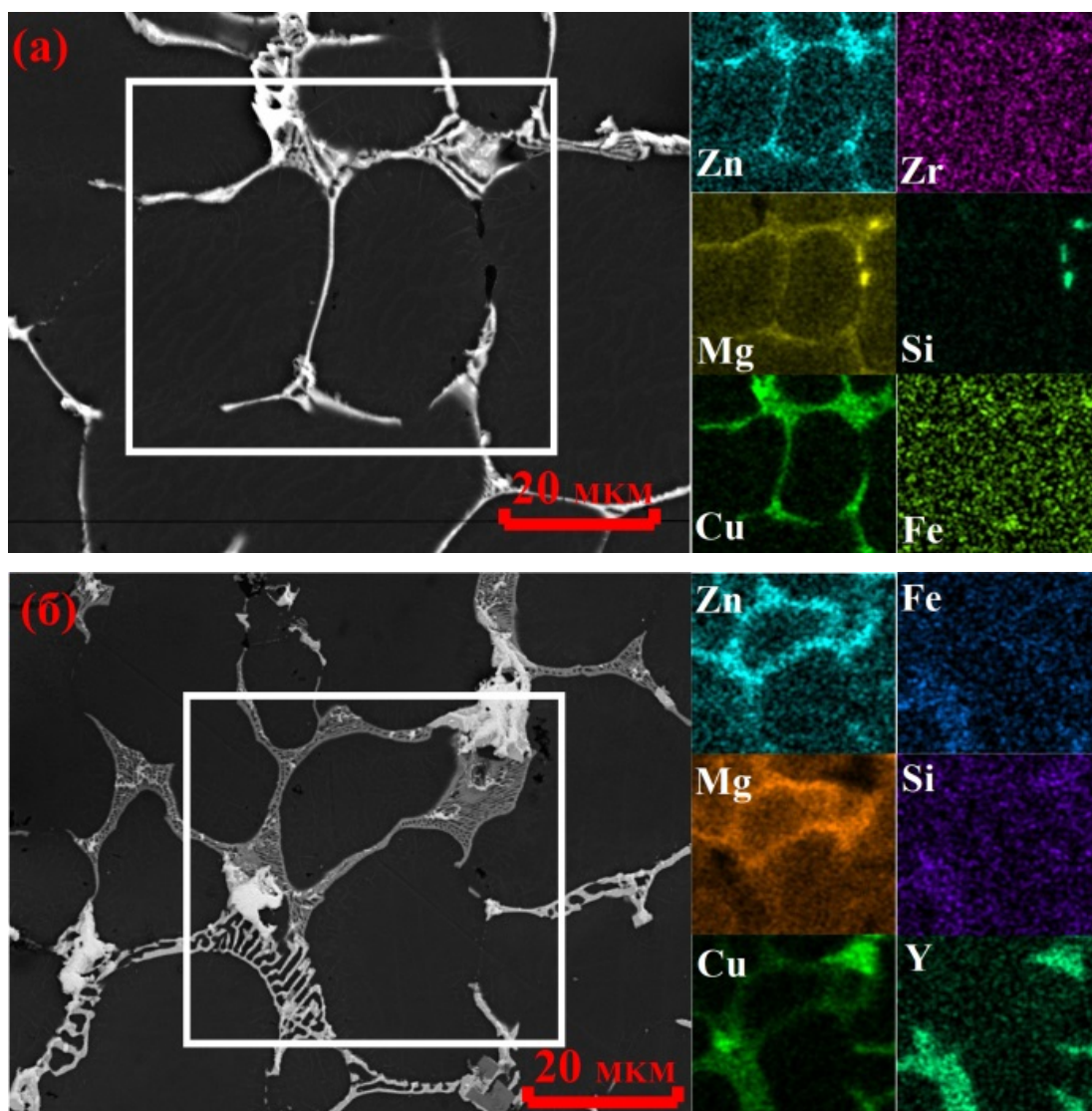


Рисунок 4.5. Микроструктура слитков сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ отлитых в СИ (a) и МИ (b) (СЭМ) [159]

Согласно картам распределения легирующих элементов между фазами (рисунок 4.6a) и рентгенограмме (рисунок 4.7) в слитке сплава $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ помимо алюминиевого раствора присутствуют фазы Т в составе эвтектики, отдельные включения фазы Mg_2Si и фазы богатой железом - Al_3Fe . Фазовый состав достаточно хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов (рисунок 4.1). На

рентгенограмме сплава $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ выделены основные пики от фаз S и T, которые составляют основную долю фаз кристаллизационного происхождения. Пики от фаз Al_3Fe , $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$, Mg_2Si ввиду их очень малой доли сливаются с фоном или пиками от других фаз. Фазы MgZn_2 не идентифицировали – либо она не образовалась, либо ее доля очень мала. При введении иттрия в сплав $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ дополнительно кристаллизуются фазы $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ и $(\text{Al},\text{Cu})_{11}\text{Y}_3$ (рисунок 4.6б), соответствующие пики отмечены на рентгенограмме (рисунок 4.7). В сплаве с эрбием кристаллизуется фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$, а также обнаружено наличие отдельных более светлых включений фазы Al_3Er (рисунок 4.6в), что в свою очередь подтверждено рентгенограммой (рисунок 4.7). Во всех Y- или Er-содержащих частицах отмечено повышенное содержание Zn и Fe (рисунок 4.6б,в). В обоих сплавах с добавками пики от фазы S на углах 27° и 35° отсутствуют (рисунок 4.7). Состав (Al) приведен в таблице 4.3.



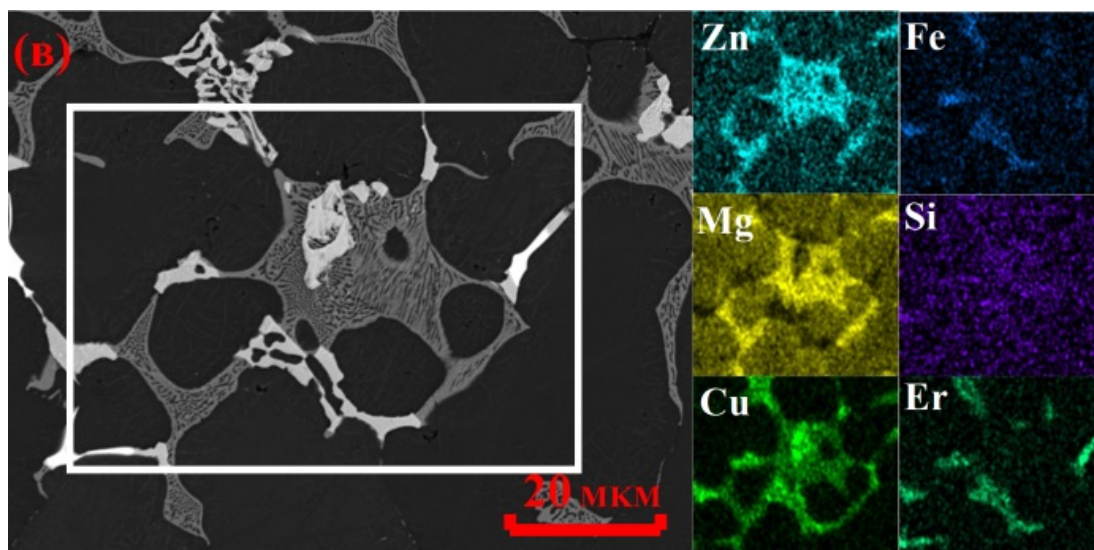


Рисунок 4.6. Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ (а), $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ (б) и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ (в) (СЭМ) [158]

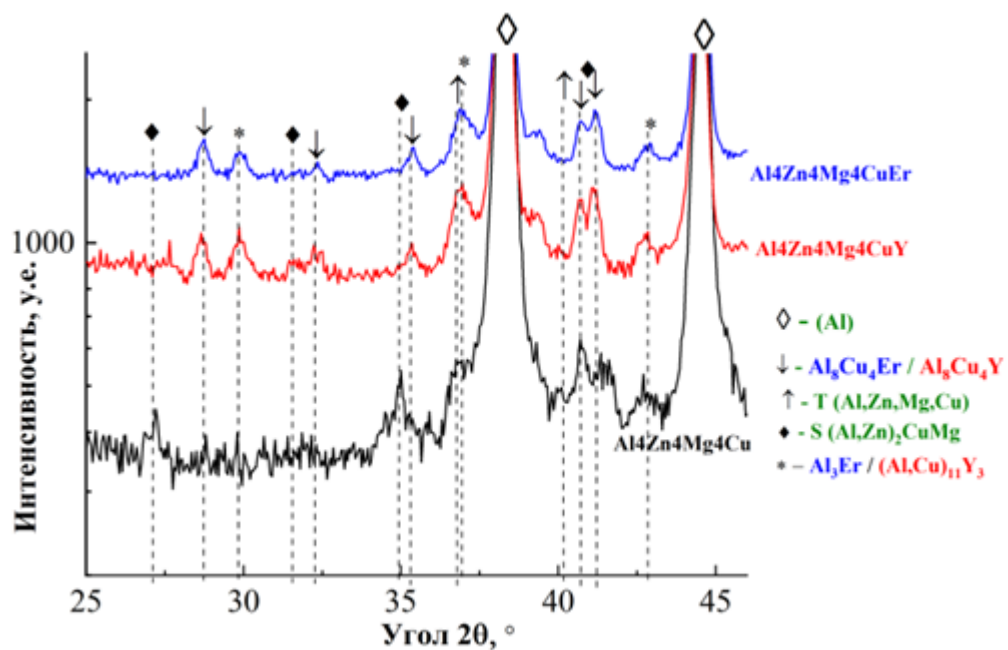
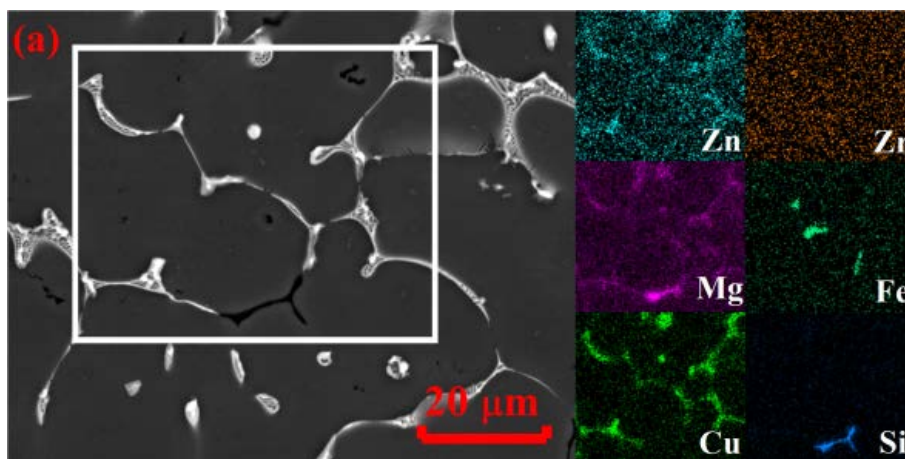


Рисунок 4.7. Рентгенограммы слитков сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$, $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ [158]

Таблица 4.3. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии (СЭМ)

Сплав	Литое состояние		
	Zn	Mg	Cu
$\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$	2,1	1,9	0,8
$\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$	2,1	1,9	0,8
$\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$	2,5	2,3	0,8

Литая микроструктура и рентгенограммы сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$, $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ представлены на рисунке 4.9. Три типа частиц представлены в структуре сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$: Al-, Zn-, Cu-, Mg-обогащенная фаза, Mg- и Si-обогащенная фаза, Al-, Cu- и Fe-обогащенная фаза. Данные частицы соответствуют фазам T, Mg_2Si and $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (рисунок 4.9a). Данные результаты хорошо согласуются с расчетами (рисунок 4.2) и рентгенограммой (рисунок 4.9d). Пики на углах 27, 32, 35, and 41° соответствуют фазе S, а на углах 37 and 40.5° - фазе T. Основные пики (Al) перекрывают пики от фаз S и T. Небольшое количество фазы S было выявлено в микроструктуре. Точечный анализ показывает наличие в частицах фазы S 2-4 %Zn. Атомы Zn могут замещать атомы Al в решетке фазы. Фазы $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ and $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ кристаллизуются в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ в дополнение к фазам T и Mg_2Si (рисунок 4.9b,c). Два основных пика на углах 41 and 41.5° соответствуют фазам $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ and $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ (рисунок 4.9d). Примесь железа растворяется в фазах $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$ и $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ в количестве 1-2%. Отдельные частицы фаз $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$ и Al_3Er с растворенным в них Zn выявлены в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ соответственно. Цирконий полностью растворяется в (Al). Содержание иттрия и эрбия в (Al) составляет 0,2 и 0,3% соответственно. Содержание Zn/Mg/Cu в (Al) приведено в таблице 4.4. Примеси железа и кремния не являются вредными при легировании сплавов иттрием или эрбием и не приводят к образованию игольчатых частиц фаз с иттрием или эрбием [153,154].



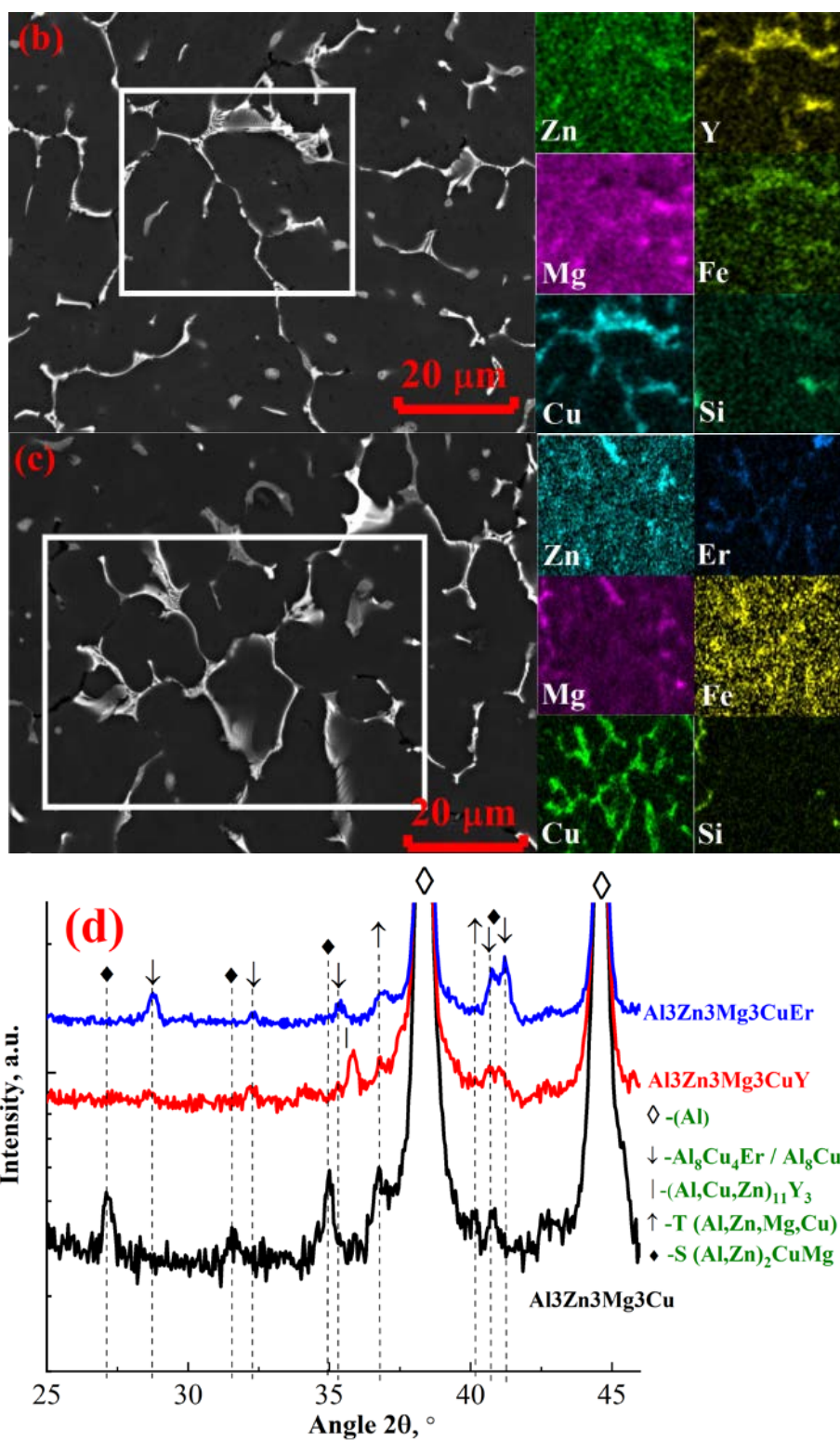


Рисунок 4.9. Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (b) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (c) (СЭМ) и рентгенограммы (d) [159]

Таблица 4.4. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии (СЭМ)

Сплав	Литое состояние		
	Zn	Mg	Cu
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu	2,7	2,0	0,6
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY	2,2	2,2	1,0
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr	2,2	1,9	1,0

Температура солидуса сплавов Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr составляет 477°C (рисунок 4.10). Два первых пика на кривых нагрева соответствуют плавлению фаз S и T, далее при температурах примерно 520-530°C плавятся фазы Al₃Fe и Mg₂Si, а для сплавов Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr следующие пики до 600°C соответствуют плавлению фаз с иттрием или эрбием. Плавление подразумевает протекание реакций обратных реакциям при кристаллизации.

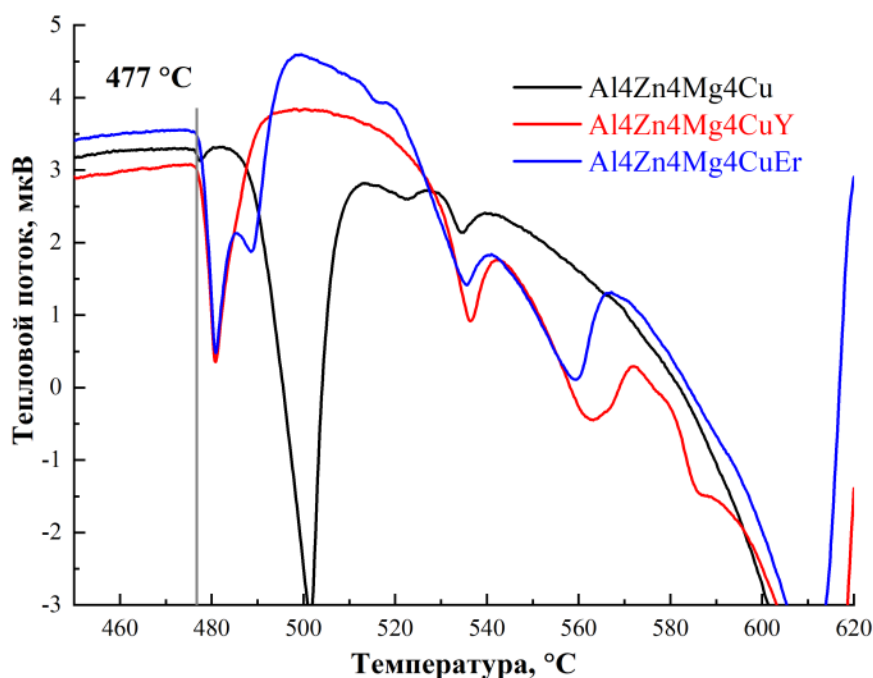


Рисунок 4.10. ДСК кривые нагрева слитков сплавов Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr [158]

ДСК кривые нагрева образцов сплавов Al₃Zn₃Mg₃Cu, Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr представлены на рисунке 4.11. На кривой нагрева слитка сплава Al₃Zn₃Mg₃Cu (рисунок 4.11a) отмечено три пика при температурах 493, 525, и 540°C, соответствующие плавлению фаз T, Al₇Cu₂Fe, and Mg₂Si. Y- и Er-содержащие фазы в сплавах Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr плавятся в интервале температур 540-580°C. Небольшой пик при 477°C в сплаве Al₃Zn₃Mg₃CuEr соответствует плавлению фазы MgZn₂, что согласуется с расчетами (рисунок 4.2). Образцы сплавов были

гомогенизированы при 480°C в течение 3 часов. Неравновесная доля фаз T, S, and $MgZn_2$ растворилась в процессе гомогенизации. В сплавах $Al_3Zn_3Mg_3CuY$ и $Al_3Zn_3Mg_3CuEr$ эти фазы растворились полностью, что привело к повышению их температуры солидуса до 533°C (рисунок 4.11b).

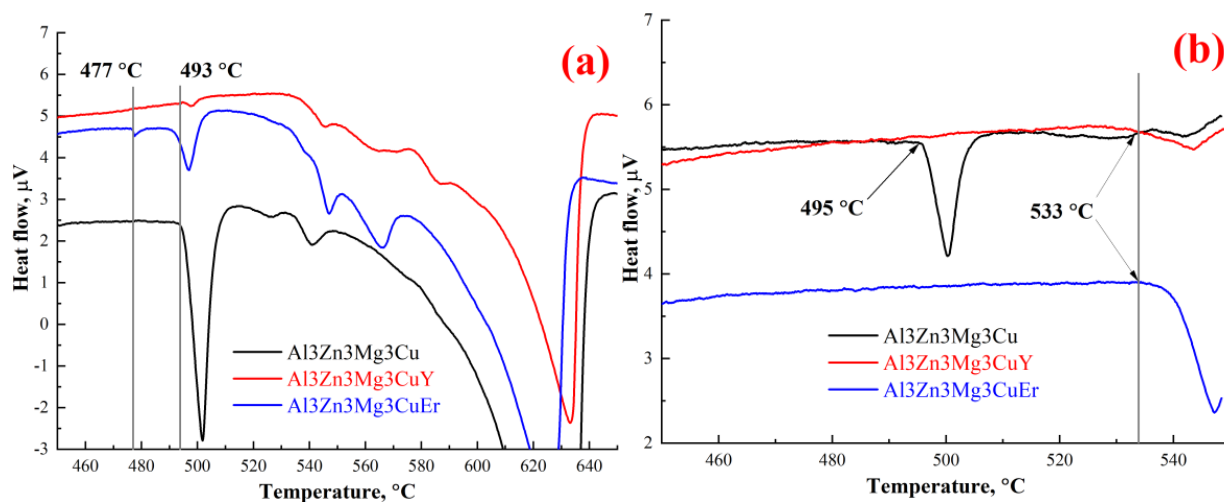


Рисунок 4.11. ДСК кривые нагрева слитков сплавов $Al_3Zn_3Mg_3Cu$, $Al_3Zn_3Mg_3CuY$ и $Al_3Zn_3Mg_3CuEr$ (a) и образцов тех же сплавов после 3 часов гомогенизации при 480°C [159]

4.2 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой

В соответствие с солидусом 477°C сплавы $Al_4Zn_4Mg_4Cu$, $Al_4Zn_4Mg_4CuY$ и $Al_4Zn_4Mg_4CuEr$ гомогенизировали при 465°C. Расчетный фазовый состав и состав (Al) сплава $Al_4Zn_4Mg_4Cu$ при температуре 465°C представлен в таблице 4.5. Согласно расчетам в сплаве после гомогенизации и закалки должны присутствовать фазы S, Al_3Fe , Mg_2Si и $Al_3(Zr,Ti)$. Микроструктурные исследования (рисунок 4.12) подтверждают результаты расчетов [158]. Основная избыточная фаза T в слитке (рисунок 4.7,a) трансформируется в фазу S, подвергаясь при этом фрагментации, сфероидизации и росту с 1 мкм (рисунок 4.7a) до 2-3 мкм (рисунок 4.12,в) после 6 часов гомогенизации. При этом (Al) насыщается основными твердорастворными упрочнителями (таблица 4.6). Параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов $Al_3(Zr,Ti)$, выделения которых можно различить в матрице (Al) (рисунок 4.12).

Таблица 4.5. Расчетный фазовый состав и состав (Al) при температуре 465°C для сплава Al₄Zn₄Mg₄Cu

Фаза	(Al)	S	Al ₃ Fe	Mg ₂ Si	Al ₃ (ZrTi)
Массовая доля, %	ост. (4,3Zn-3Mg-1,5Cu)	5,6	0,7	0,4	0,43

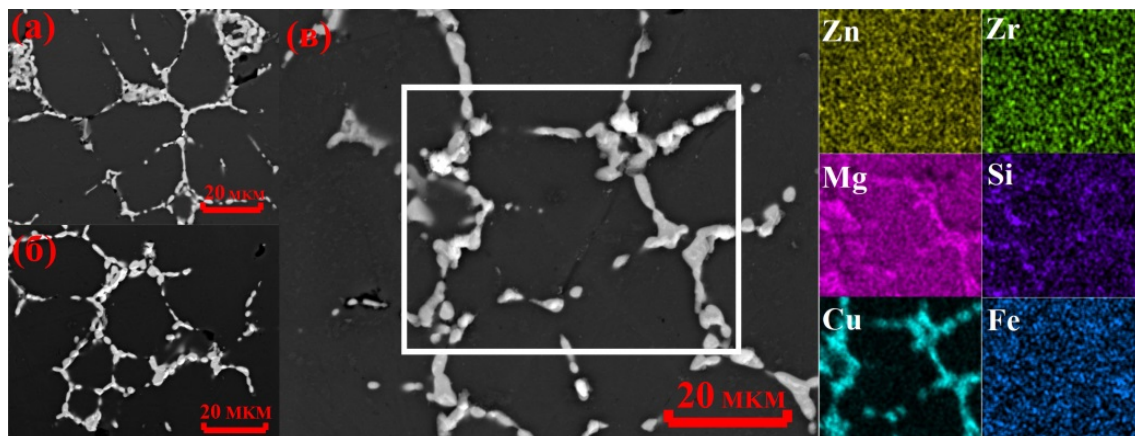


Рисунок 4.12. Микроструктура сплава Al₄Zn₄Mg₄Cu после гомогенизации при 465°C в течение 1 (а), 3 (б) и 6 часов (в) (СЭМ)

В сплавах Al₄Zn₄Mg₄CuY (рисунок 4.13) и Al₄Zn₄Mg₄CuEr (рисунок 4.14) растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения Т, S и Mg₂Si приводит к насыщению твердого раствора также после 6 часов гомогенизации (таблица 4.6) [158]. При этом содержание цинка и меди в растворе ниже, а магния выше, что связано с образованием нерастворимых при гомогенизации Y- и Er-содержащих фаз с медью, в которых также растворяется цинк. В сплаве Al₄Zn₄Mg₄CuY фаза Т кристаллизационного происхождения трансформируется в фазу S (серые включения на изображениях рисунка 4.13), а в сплаве Al₄Zn₄Mg₄CuEr серые частицы обогащены Zn, Mg и Cu, т.е. Т фаза сохраняется в структуре (рисунок 4.14). Фазы, содержащие иттрий и эрбий (светлые частицы) Al₈Cu₄Y, (Al,Cu)₁₁Y, Al₈Cu₄Er и Al₃Er после гомогенизации не претерпевают изменений в морфологии, сохраняя форму разветвленных кристаллов (рисунки 4.13, 4.14). В матрице (Al) также отмечено наличие дисперсных светлых включений, которые должны соответствовать дисперсоидам Al₃(Zr,Ti,Y) и Al₃(Zr,Ti,Er). Наличие в сплавах дополнительных дисперсоидообразующих элементов иттрия или эрбия должно повышать объемную долю выделений и уровень механических свойств. Так в закаленном после 6 часов гомогенизации при 465°C состоянии твердость сплава

Al₄Zn₄Mg₄Cu составляет 88 HV, а сплавов с добавками иттрия или эрбия – 100-101 HV (рисунок 4.17).

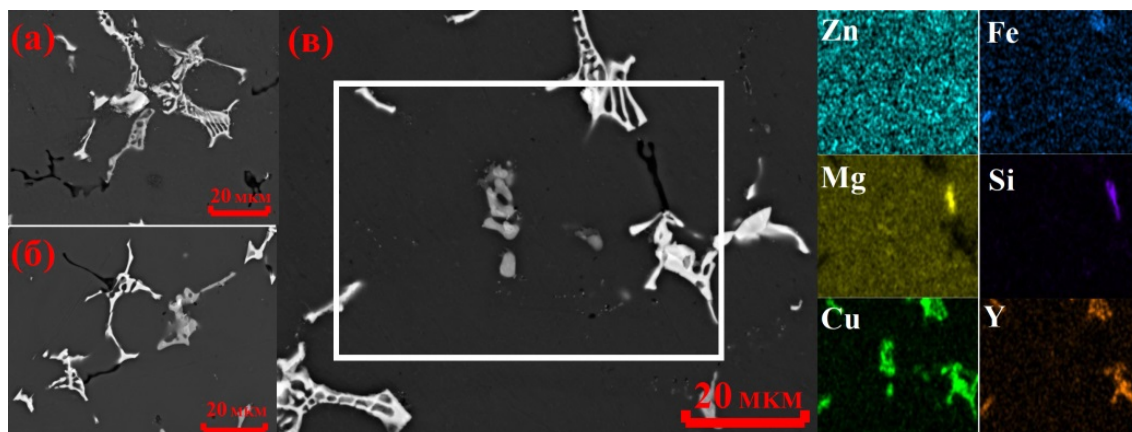


Рисунок 4.13. Микроструктура сплава Al₄Zn₄Mg₄CuY после гомогенизации при 465°C в течение 1 (а), 3 (б) и 6 часов (в) (СЭМ)

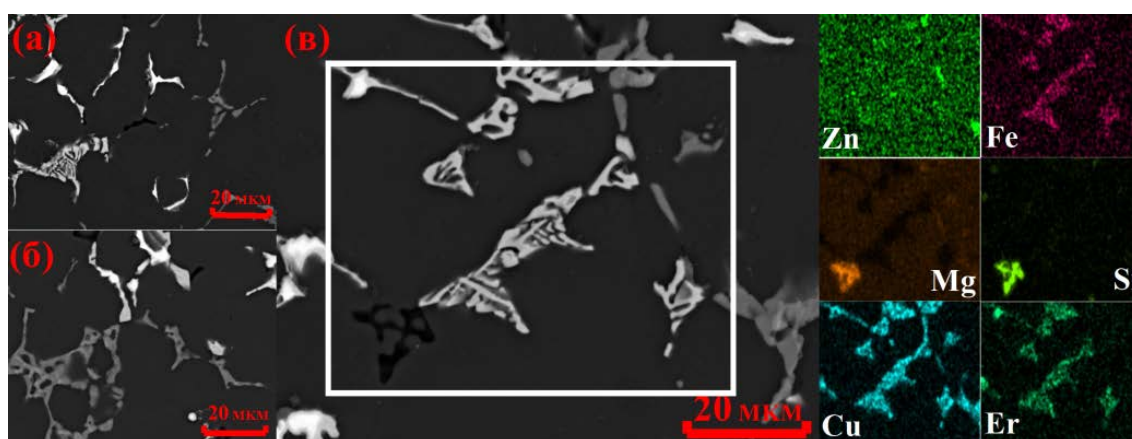


Рисунок 4.14. Микроструктура сплава Al₄Zn₄Mg₄CuEr после гомогенизации при 465°C в течение 1 (а), 3 (б) и 6 часов (в) (СЭМ)

Таблица 4.6. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии и после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 1, 3 и 6 часов

Сплав	Литое состояние			1 час			3 часа			6 часов		
	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ Cu	2,1	1,9	0,8	3,8	3,4	1,0	4,0	3,5	1,2	4,1	3,5	1,2
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY	2,1	1,9	0,8	3,6	3,4	0,9	3,6	4,0	0,9	3,9	4,2	0,9
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr	2,5	2,3	0,8	4	3,5	0,9	3,9	4,0	0,9	3,9	4,2	0,8

Рисунок 4.15 демонстрирует микроструктуру Al₃Zn₃Mg₃Cu, Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr после гомогенизации при 480°C в течение 3 ч [159]. В сплаве

$\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ фаза Т полностью трансформируется в фазу S, что согласуется с расчетами (рисунок 4.2 и таблица 4.7). Фазы S, Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$ должны быть в равновесии с (Al) при 480°C (таблица 4.7). Фаза $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$ должна выделяться из пересыщенного при кристаллизации раствора в процессе гомогенизации. В сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ частицы Y- и Er-содержащих фаз не претерпевают существенных изменений в морфологии, что в очередной раз подтверждает их высокую термическую стабильность. Фаза Т в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ полностью растворяется, что и приводит к повышению температуры солидуса.

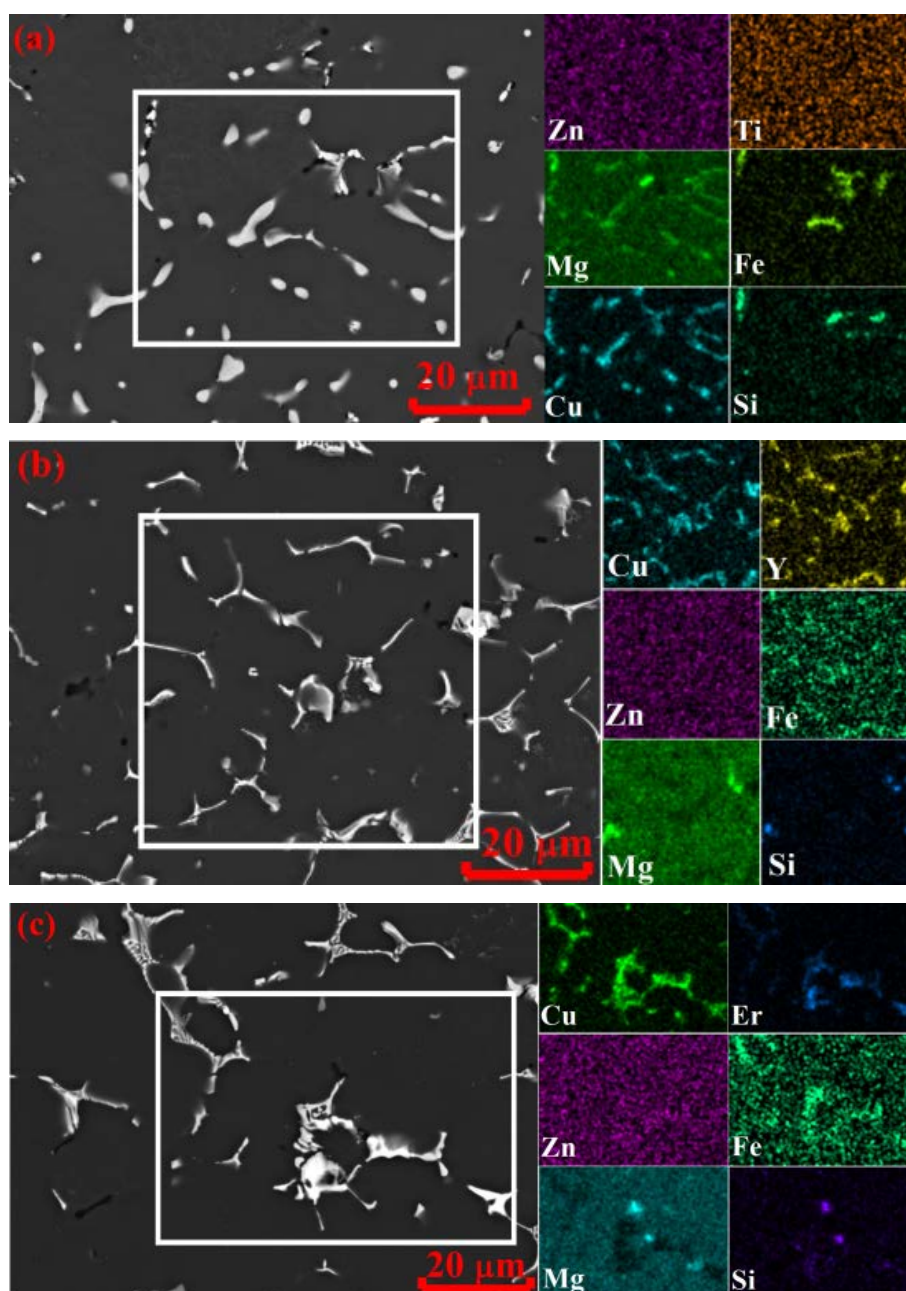
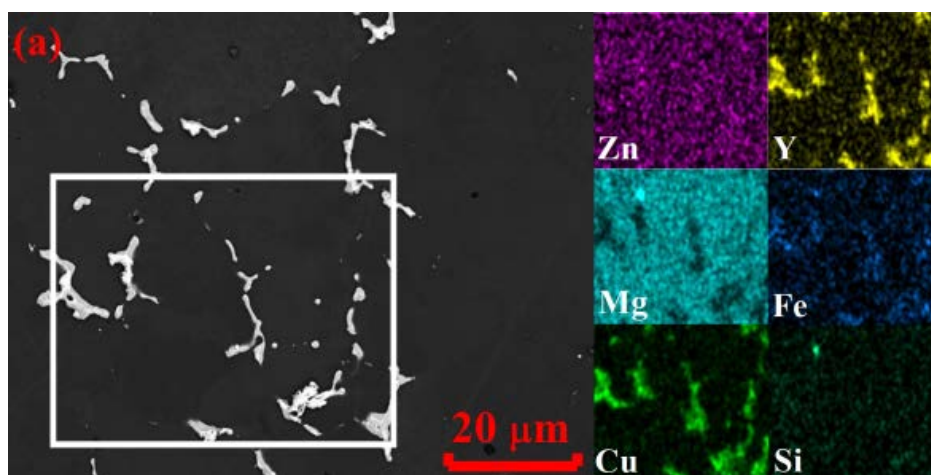


Рисунок 4.15. Микроструктура $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (b) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (c) после гомогенизации при 480°C в течение 3 ч (СЭМ)

Таблица 4.7. Расчетный фазовый состав и состав (Al) при температуре 480°C для сплава Al3Zn3Mg3Cu

(Al)	S	Al ₇ Cu ₂ Fe	Mg ₂ Si	Al ₃ (Zr,Ti)
ост. (3,1Zn-2,6Mg-2,1Cu)	1,5	1	0,37	0,4

Сплавы Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr подвергали гомогенизации на второй ступени при температуре 520°C в течение 6 часов. После гомогенизации на второй ступени Y- и Er-содержащие фазы претерпели частичную фрагментацию и сфероидизацию (рисунок 4.16) [159]. Более компактная морфология должна обеспечить повышенную пластичность данным сплавам. Состав (Al) после различных этапов гомогенизации представлен в таблице 4.8. Содержание магния в (Al) сплава Al3Zn3Mg3Cu меньше, чем в сплавах с иттрием и эрбием, что связано с присутствием в сплаве Al3Zn3Mg3Cu нерастворимой фазы S (Al₂CuMg). S фаза забирает на себя также медь, однако во всех сплавах содержание ее в твердом растворе одинаково, так как в сплавах с иттрием и эрбием медь идет на образование других нерастворимых фаз кристаллизационного происхождения. В дополнение иттрий и эрбий растворяясь в (Al) будут обеспечивать дополнительное дисперсионное упрочнение в сплавах Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr.



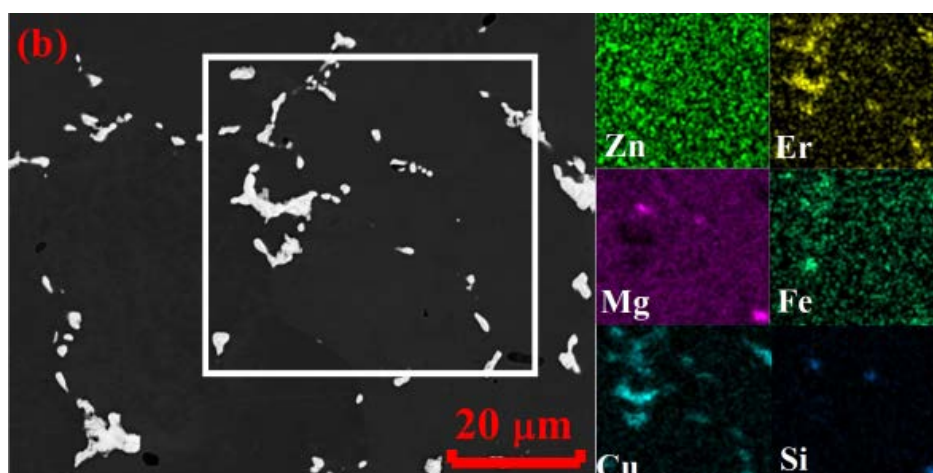


Рисунок 4.16. Микроструктура Al₃Zn₃Mg₃CuY (a) и Al₃Zn₃Mg₃CuEr (b) после гомогенизации (480°C, 3 ч + 520°C, 6 ч) (СЭМ)

Таблица 4.8. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии и после закалки с 465°C с предварительной гомогенизацией в течение 1, 3 и 6 часов

Сплав	Литое состояние			480°C, 3 ч			480°C, 3 ч+520°C, 6 ч		
	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu	2,7	2,0	0,6	3,2	2,5	1,6	-	-	-
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY	2,2	2,2	1,0	3,0	3,0	1,3	3,1	3,1	1,3
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr	2,2	1,9	1,0	3,0	3,0	1,2	3,0	3,0	1,2

4.3 Упрочнение при старении, свойства на растяжение и коррозионная стойкость

Согласно расчетам, в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т (Al,Zn,Mg,Cu) (Таблица 4.9). Только в сплаве Al₃Zn₃Mg₃Cu после 1-ступенчатой гомогенизации сформирован твердый раствор, который должен распадаться с образованием метастабильных модификаций фаз η (MgZn₂) (1,5-3 масс.%), S (0.4-1.3 масс.%), и Т (5,7-6,3 масс.%).

Таблица 4.9. Фазовый состав (Al) сплавов при температурах старения в массовых % (ТС)

Сплав (состав (Al))	120°C			180°C			210°C		
	T	η	S	T	η	S	T	η	S
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ Cu (4,1Zn-3,5Mg-1,2Cu)	11,8	-		11,1	-	-	-	-	
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY (3,6Zn-4Mg-0,9Cu)	11,9	-	-	10,4	-	-	-	-	-
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr (3,9Zn-4Mg-0,9Cu)	12,1	-	-	10,8	-	-	-	-	-
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu (3,2Zn-2,5Mg-1,6Cu)	6,3	3,0	0,4	6,0	2,0	1,0	5,7	1,5	1,3
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY (3,1Zn-3,1Mg-1,3Cu)	10,4	-	-	9,7	-	-	9,2	-	-
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr (3,0Zn-3,0Mg-1,2Cu)	9,9	-	-	9,2	-	-	8,7	-	-

Зависимости твердости от времени старения сплавов Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr представлены на рисунке 4.17. На временных зависимостях твердости при 120°C (кроме сплава Al₄Zn₄Mg₄Cu) можно выделить 3 локальных максимума твердости. Процесс распада пересыщенного твердого раствора с упрочнением фазой Т обычно протекает по следующим этапам: (Al)→ЗГП→Т''→Т'→Т [162, 163]. В данном случае каждый пик можно связать с образованием соответственно ЗГП и метастабильных модификаций Т'' и Т'. При увеличении температуры старения до 150 и 180 °С первый пик от ЗГП не выявляется, оставляя два пика, связанных с образованием Т'' и Т'. При этом для сплавов с иттрием и эрбием отмечено снижение времени достижения второго пика твердости, т.е. его сдвиг влево (рисунок 4.17а, б). Старение при 120 °С в течение 100 ч приводит к достижению максимальной твердости 185-186HV для сплавов Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr, обеспечивая упрочнение в 85HV большее чем в сплаве Al₄Zn₄Mg₄Cu. При увеличении температуры старения до 150 °С пик твердости сдвигается к 10-16 часам. При этом упрочнение в сплаве без добавок в 83 HV перекрывает упрочнение в сплавах с иттрием или эрбием, которое составляет 63-66 HV (рисунок 4.17,б). При этом уровень твердости во всех сплавах примерно одинаков и составляет 163-172HV. Дальнейшее увеличение температуры старения приводит к уменьшению объемной доли продуктов старения и ускорению процесса роста фаз упрочнителей. В результате оба пика твердости находятся примерно на одном уровне, а абсолютные значения твердости стабилизируются на 155-165 HV [158].

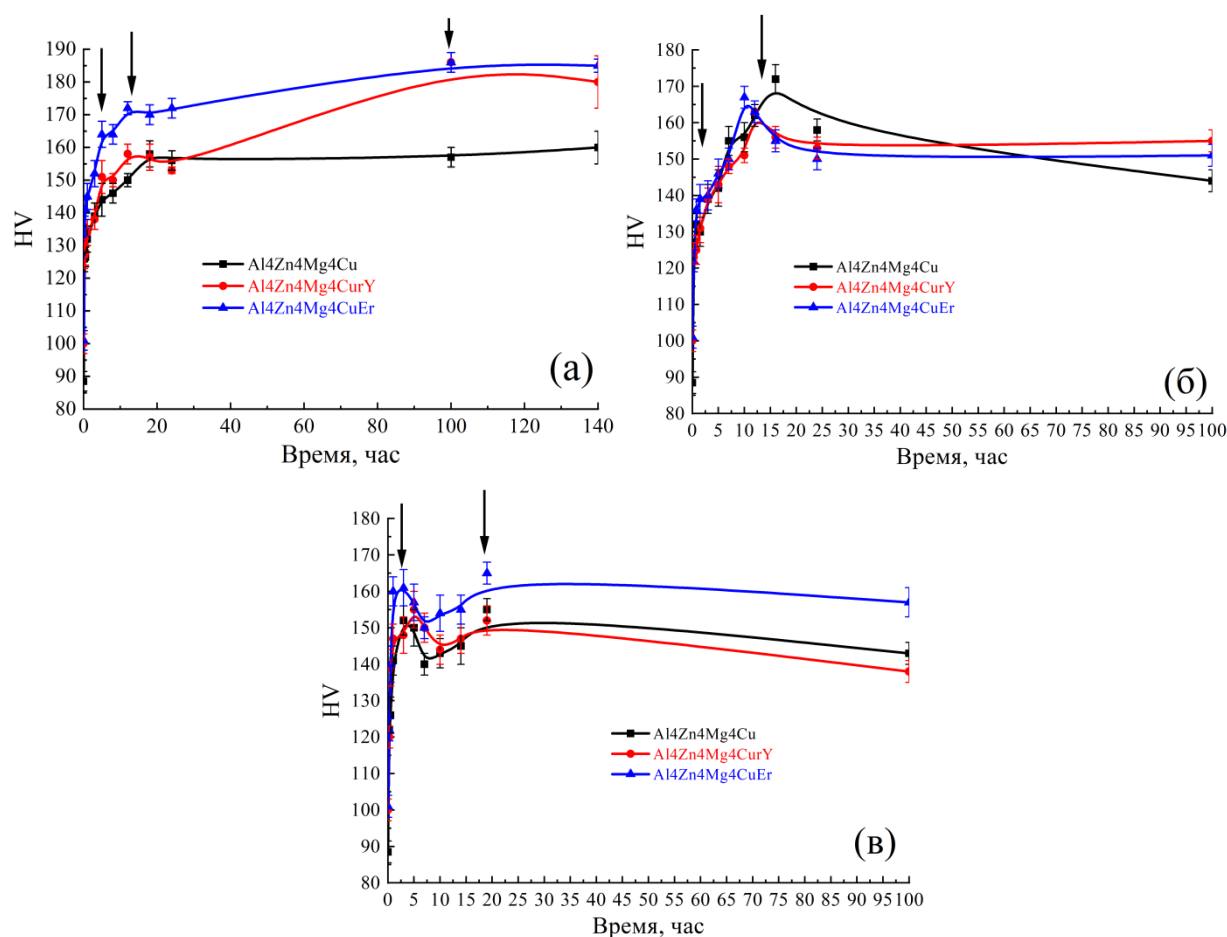


Рисунок 4.17. Зависимости твердости от времени старения при температурах 120 (а), 150 (б) и 180°C (в)

Рисунок 4.18 иллюстрирует зависимости твердости от времени старения при температурах 120-210°C образцов сплавов после закалки с 480 и 520°C (вторая температура только для сплавов Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr) [159]. Наибольшее упрочнение от старения достигнуто в сплаве Al3Zn3Mg3Cu за счет образования метастабильных модификаций фаз η и S. Однако их более высокая эффективность наблюдается в основном при низких температурах старения 120 и 150°C. После двухступенчатой гомогенизации, закалки старения сплавов Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr при 180-210 °C упрочнение за счет только Т практически не уступает упрочнению в сплаве Al3Zn3Mg3Cu (рисунок 4.18с,д). В сплавах с иттрием, согласно расчетам, должна образовываться большая доля фазы Т (таблица 4.9), что согласуется с большей твердостью после старения в сплаве Al3Zn3Mg3CuY чем в сплаве Al3Zn3Mg3CuEr. Размер, объемная доля и распределение дисперсоидов в матрице после одна- и двухступенчатой гомогенизации могут отличаться и оказывать влияние на процесс старения [164 - 169]. Исследование тонкой структуры после гомогенизации будет представлено в следующем пункте.

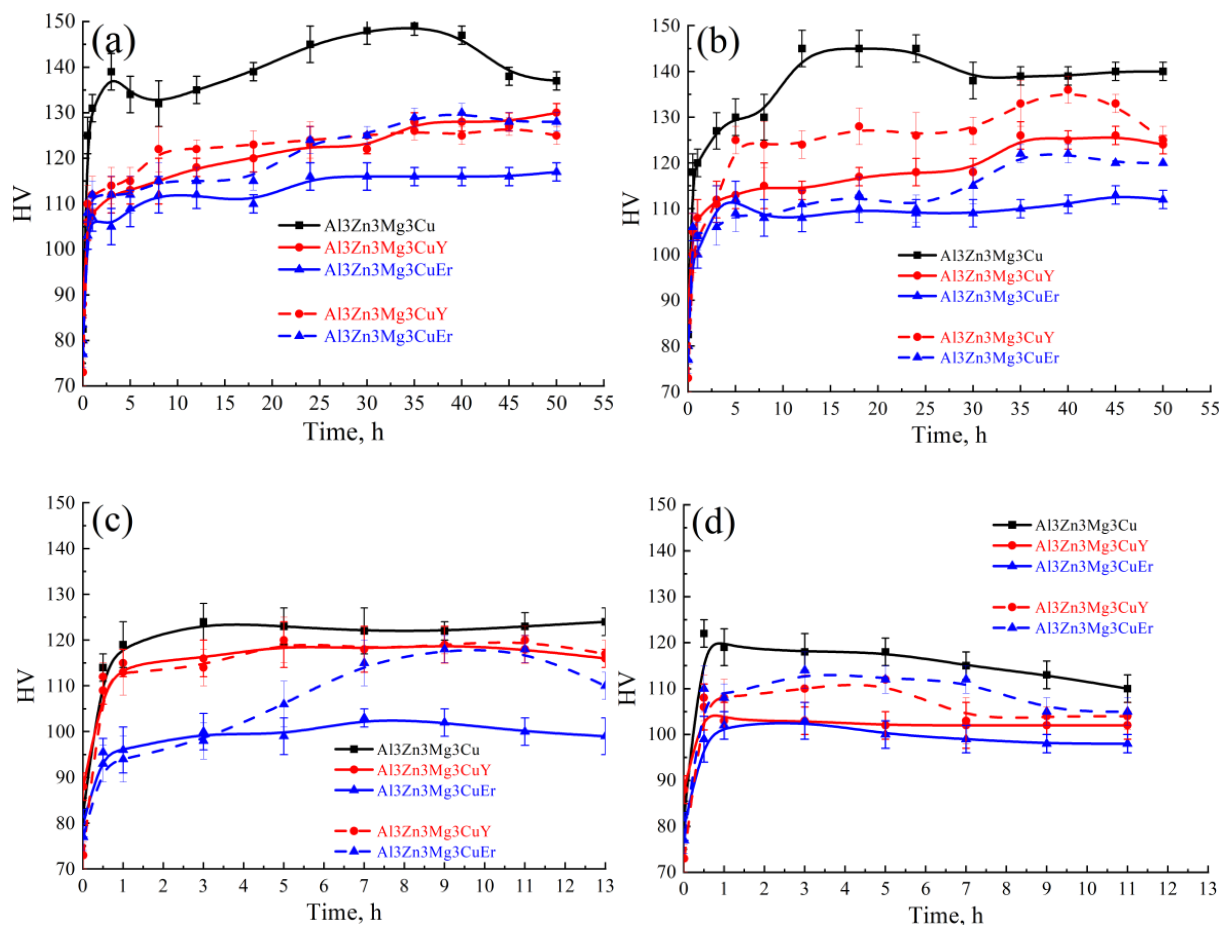


Рисунок 4.17. Зависимости твердости от времени старения при температурах 120°C (а), 150°C (б), 180°C (с) и 210°C (д) (сплошные линии – закалка с 480 С, пунктирные линии - закалка с 520 С)

Поскольку одной из задач исследования является улучшение свойств при повышенных температурах, то старение должно быть проведено при максимально высокой температуре. После 3 часов старения при 180°C были определены характеристики механических свойств на растяжение при комнатной и повышенной температурах и длительная 100-часовая прочность для сплавов Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr. В сплавах же Al₃Zn₃Mg₃Cu, Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr старение при 210°C обеспечивает примерно то же упрочнение, что и при 180°C. В данной связи для сплавов Al₃Zn₃Mg₃Cu, Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr свойства при растяжении были определены после старения при 210°C в течение 3 часов.

Ввиду большого количества интерметаллидов в структуре сплавы Al₄Zn₄Mg₄Cu, Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr имеют очень низкую пластичность при комнатной температуре при достаточно высокой прочности в 421–477 МПа (таблица 4.10). При

повышении температуры испытания до 200°C пластичность сплава Al₄Zn₄Mg₄Cu существенно повышается, а предел текучести снижается до 339 МПа. В сплавах Al₄Zn₄Mg₄CuY и Al₄Zn₄Mg₄CuEr ввиду большего количества крупных интерметаллидов пластичность сохраняется на низком уровне, а соответствующая меньшая доля (Al) обеспечивает меньший предел текучести в 316-324 МПа (таблица 4.10). После растяжения при 250°C во всех сплавах удлинение существенно выше 1,5–4,5%, а уровень предела текучести примерно одинаков и составляет 217-222 МПа. Т.е. легирование иттрием или эрбием обеспечивает меньшее разупрочнение при повышении температуры. Более однородная и компактная микроструктура в сплаве Al₄Zn₄Mg₄Cu обеспечивает большую 100-часовую прочность при 200°C равную 142 МПа против 117-122 МПа для сплавов с иттрием или эрбием. Для сравнения все высокопрочные деформируемые и литейные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu имеют меньший уровень свойств при температурах 205-260°C [170].

Свойства сплавов Al₃Zn₃Mg₃Cu, Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr существенно ниже, но меньшее количество легирующих элементов обеспечивает существенно большую пластичность даже при комнатной температуре (1,4-3 % против 0,1-0,2 в сплавах с 4 % Zn/Mg/Cu). При этом наилучшая пластичность получена в сплаве Al₃Zn₃Mg₃CuY, этот же сплав имеет максимальный предел длительной прочности. Для сравнения промышленный литейный сплав 771.0 (Al₇Zn-0.9Mg-0.13Cr) имеет существенно меньший предел текучести (185 МПа) после примерно такого же старения при 205°C в течение 6 часов [171].

Как промежуточное заключение, можно отметить, что новые литейные сплавы превосходят по прочностным характеристикам, особенно при повышенной температуре, промышленные аналоги, а уровень их литейных свойств соответствует хорошим литейным сплавам – медистым силуминам.

Таблица 4.10. Механически свойства на растяжение при 20 и 200°C и предел длительной прочности

Обозначение	Режим ТО	20°C			200°C			$\sigma_{100}^{200^\circ\text{C}}$, МПа
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ Cu	465°C, 6 ч	-	388-421	0,1	339±8	354±6	2±0,4	142
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY	/	472	477	0,2	316±15	317±18	0,2±0,1	121,5
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr	180°C, 3 ч	-	371-427	0,1	324±10	339±12	0,4±0,1	117
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu	480°C, 3ч / 210°C, 3ч	290±10	340±20	1,4±0,4	260±8	270±6	3,0±0,5	157
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY	480°C, 3ч+	280±8	340±20	3±1	230±6	250±5	5,2±0,2	154
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr	520°C, 6ч / 210°C, 3 ч	270±4	330±10	2,0±0,5	225±4	237±6	3,5±0,6	137

По результатам испытаний на электрохимическую коррозию сплава Al4Zn4Mg4Cu существенно уступает сплавам Al4Zn4Mg4CuY и Al4Zn4Mg4CuEr (рисунок 4.18 и таблица 4.11) [158]. Пик зависимости для сплавов с иттрием и эрбием смещается в сторону меньшего тока большего потенциала. С использованием аппроксимации Тафеля определен ток коррозии, который для сплавов Al4Zn4Mg4CuY и Al4Zn4Mg4CuEr существенно ниже (таблица 4.11). Чем меньше ток коррозии, тем выше коррозионная стойкость сплава. По уровню коррозионной стойкости сплавы с 4% Zn/Mg/Cu и легированные Y или Er находятся между литейным сплавом АЦ4Мг и деформируемым сплавом 7475 (таблица 4.11). Снижение концентрации основных легирующих элементов, приводит к снижению доли фаз кристаллизационного происхождения и продуктов старения. В результате существенно повышается коррозионная стойкость сплавов Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr, в структуре которых нет фаз кристаллизационного происхождения образованных Zn/Mg/Cu.

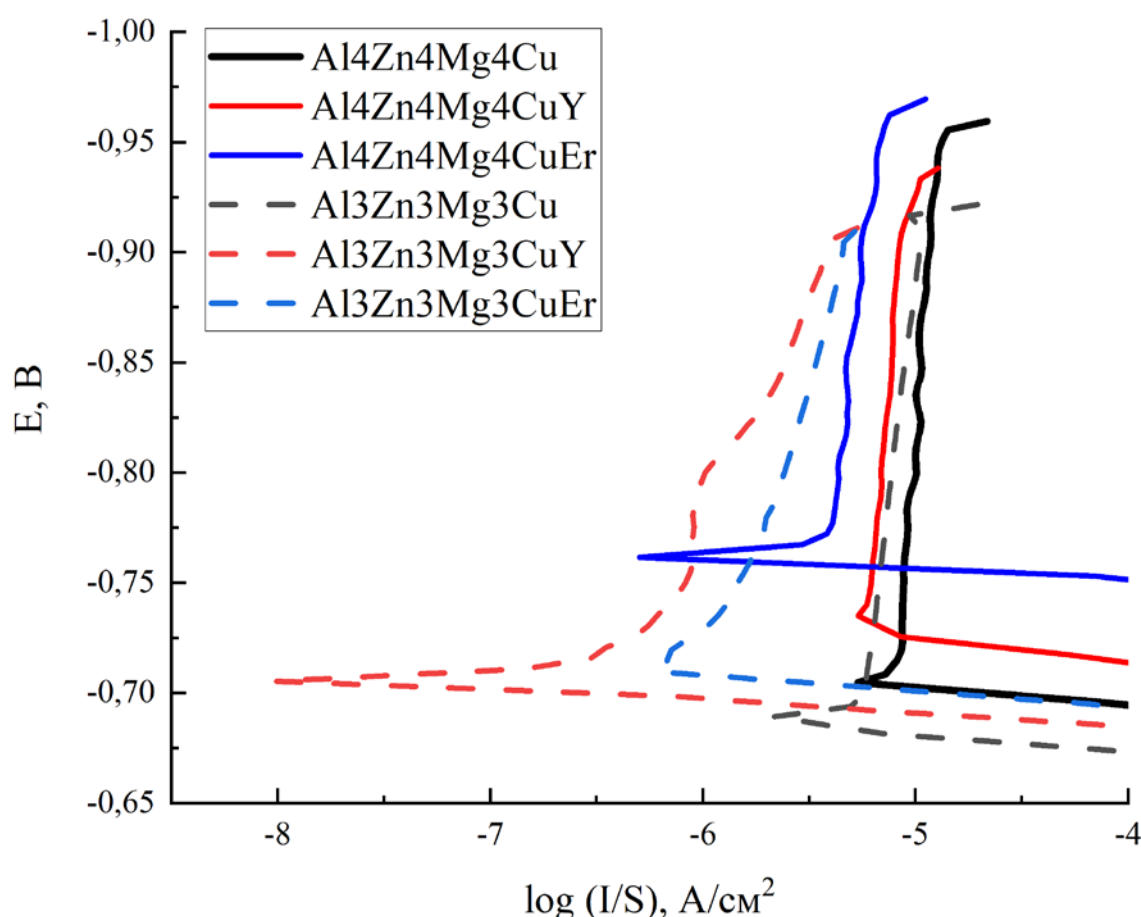


Рисунок 4.18. Зависимости потенциала от логарифма плотности тока коррозии для сплавов после одноступенчатого старения

Таблица 4.11. Значения электрохимического потенциала и тока коррозии

Сплав	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, мкА/см ²
Al4Zn4Mg4Cu	-0,7	8,2
Al4Zn4Mg4CuY	-0,73	6,2
Al4Zn4Mg4CuEr	-0,76	4,9
Al3Zn3Mg3Cu	-0,689	4,81
Al3Zn3Mg3CuY	-0,705	0,23
Al3Zn3Mg3CuEr	-0,710	1,00
7475 (после литья, 415°C, 3 ч / 120°C, 10 ч)	-0,752	2,9
АЦ4Мг (после литья, 580°C, 5ч / 120°C, 10 ч)	-0,871	6,3

4.4 Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке

Сплавы с 4% Zn/Mg/Cu имеют очень низкую пластичность, поэтому как деформируемые будут позиционированы сплавы Al3Zn3Mg3Cu, Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr. Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке проведено на базовом сплаве Al3Zn3Mg3Cu и сплаве с добавкой эрбия Al3Zn3Mg3CuEr. Результаты данного пункта полностью представлены публикацией [160].

Перед моделированием деформационного поведения при горячей прокатке сплавы Al3Zn3Mg3Cu и Al3Zn3Mg3CuEr гомогенизировали по одно- (480°C, 3 ч для Al3Zn3Mg3Cu) и двухступенчатому (480°C, 3 ч + 520°C, 6 ч для Al3Zn3Mg3CuEr) режимам. В процессе гомогенизации протекает гетерогенизация, т.е. распад пересыщенного РЗМ при кристаллизации (Al). В литом состоянии в исследованных сплавах методом микрорентгеноспектрального анализа определено 0,2-0,3 %Zr, 0,2%Y, 0,2-0,3%Er. Как ранее отмечали, иттрий и эрбий замещают часть атомов циркония в решетке L_{12} -Al₃Zr дисперсоидов, повышая их плотность выделения. Результаты исследования тонкой структуры сплавов Al3Zn3Mg3Cu и Al3Zn3Mg3CuEr в ПЭМ после гомогенизации представлены на рисунке 4.19. L_{12} -Al₃Zr дисперсоиды размером 40-100 нм выявлены в сплаве Al3Zn3Mg3Cu. Решетка дисперсоидов подтверждена микроэлектроннограммой, сформированной по методу Fast Fourier Transformation (FFT). В сплаве с эрбием формируются более стабильные L_{12} -Al₃(Er,Zr) дисперсоиды размером 20-60 нм (рисунок 4.19b). В таблице 4.12 собраны параметры микроструктуры сплавов. Размер зерна, размер и объемную долю интерметаллидов кристаллизационного происхождения определения по изображениям рисунков 4.4, 4.15, 4.16. Объемную долю дисперсоидов L_{12} -Al₃Zr рассчитывали в программе TC (таблица 4.7). Долю дисперсоидов

L_{12} - $Al_3(Er,Zr)$ рассчитывали как сумму L_{12} - Al_3Zr в сплаве $Al-3Zn-3Mg-3Cu-0.2Zr$ и L_{12} - Al_3Er в сплаве $Al-0,3Er$. Различия в микроструктуре после гомогенизации будут определять различное деформационное поведение сплавов.

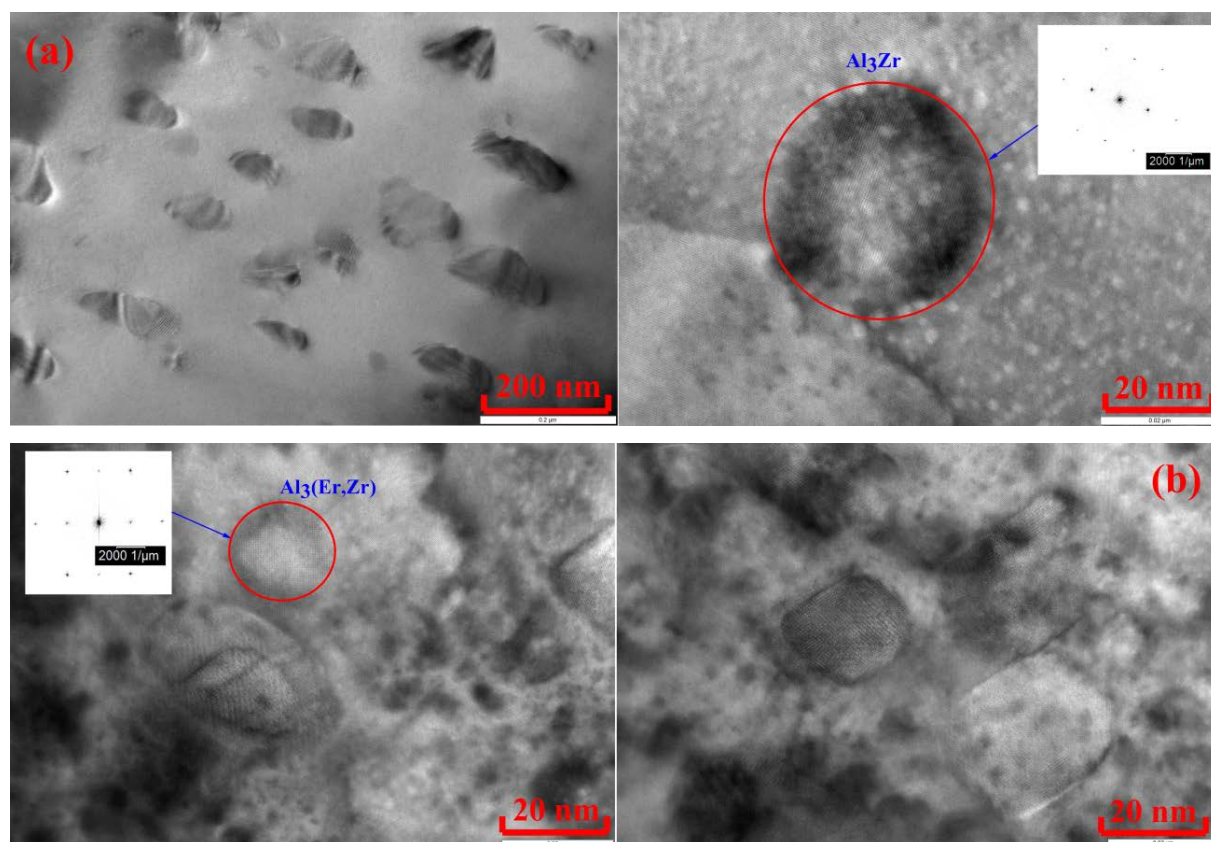


Рисунок 4.19. Микроструктура сплавов $Al_3Zn_3Mg_3Cu$ (a) и $Al_3Zn_3Mg_3CuEr$ (b) после гомогенизации (ПЭМ)

Таблица 4.12. Характеристики микроструктуры сплавов после гомогенизации

Сплав	Размер зерна, мкм	Размер частиц кристаллизационного происхождения, мкм	Объемная доля частиц кристаллизационного происхождения, %	Размер дисперсоидов, нм	Объемная доля дисперсоидов, %
$Al_3Zn_3Mg_3Cu$	100	0,5-3	10-11	40-100	0,26
$Al_3Zn_3Mg_3CuEr$	45	0,5-4	11-12	20-60	0,35

На рисунках 4.20-4.21 приведены зависимости напряжения от деформация сплавов $Al_3Zn_3Mg_3Cu$ и $Al_3Zn_3Mg_3CuEr$. Поскольку сплав с эрбием имеет больший солидус, его испытывали при максимальной температуре 500°C. Деформационное поведение сплавов типичное: истинное напряжение деформации увеличивается с уменьшением температуры и увеличением скорости деформации. Процесс горячей деформации определяют

диффузионные процессы неконсервативного движения дислокаций, что и приводит к облегчению деформации. При малых скоростях деформации дислокации имеют больше времени для скольжения и переползания в другие плоскости скольжения. На всех кривых отмечается пик напряжения. До достижения максимума напряжения в материале протекают два процесса: деформационное упрочнение и динамический возврат. После достижения максимума наибольший вклад в напряжение вносит динамическая рекристаллизация. В сплаве с $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ за счет превалирования механизма зарождения на частицах ввиду их большей доли отмечено снижение напряжения деформации при скоростях $0,01 - 1 \text{ с}^{-1}$. При большей скорости деформации неконсервативное скольжение дислокаций полностью подавлено в обоих сплавах.

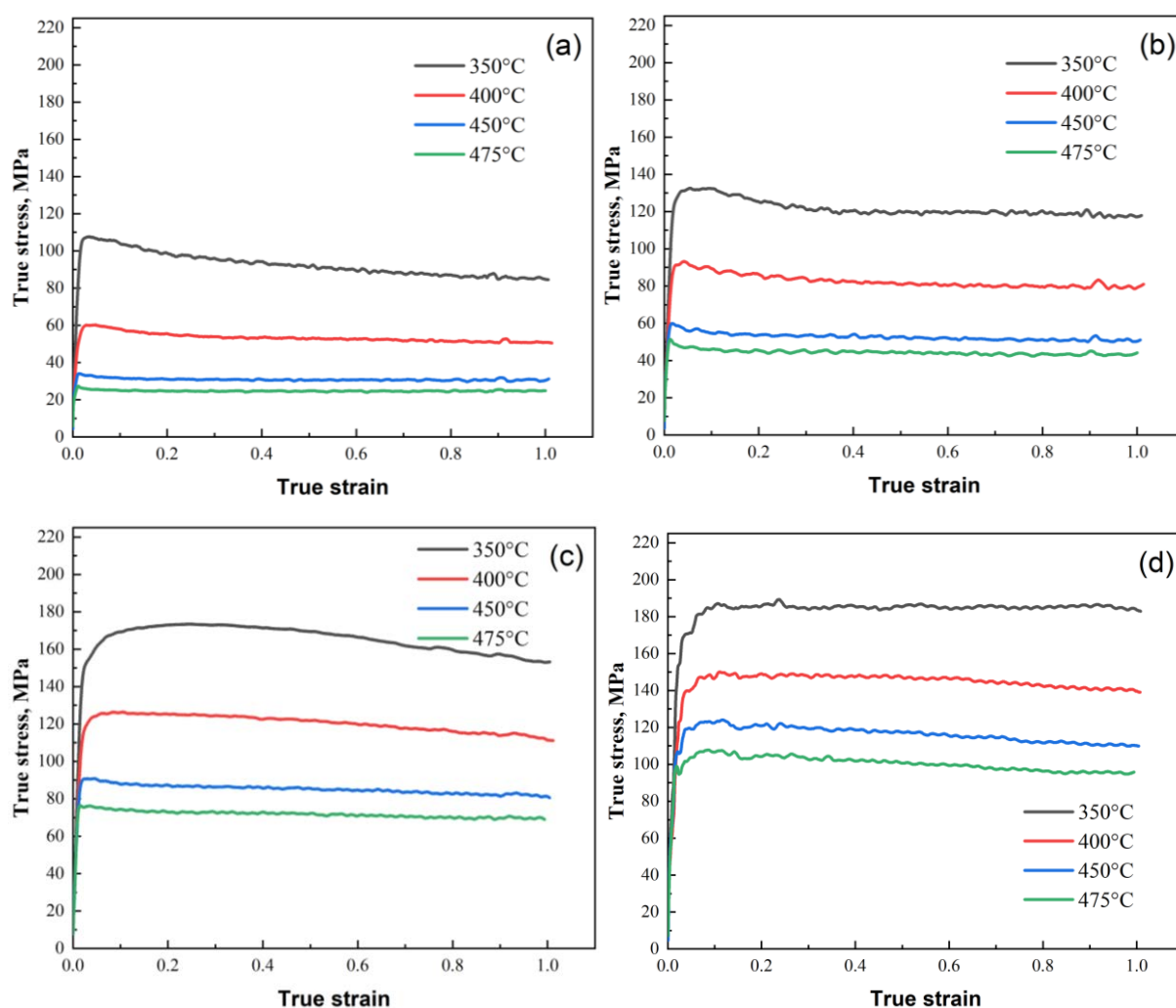


Рисунок 4.20. Кривые напряжение-деформация для сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ при скоростях деформации 0.01 с^{-1} (a), 0.1 с^{-1} (b), 1 с^{-1} (c) и 10 с^{-1} (d)

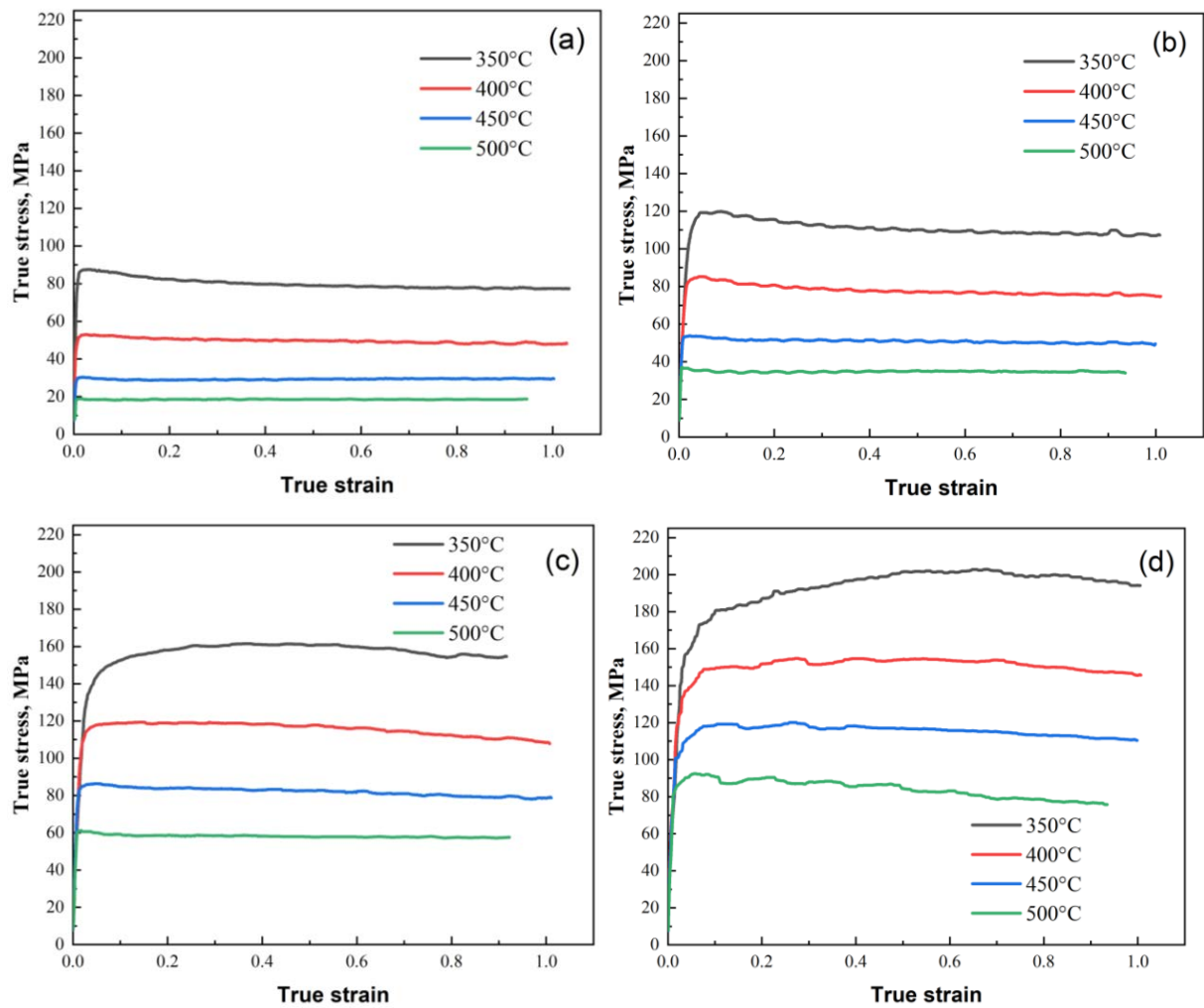


Рисунок 4.21. Кривые напряжение-деформация для сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ при скоростях деформации 0.01 s^{-1} (a), 0.1 s^{-1} (b), 1 s^{-1} (c) и 10 s^{-1} (d)

Деформационное поведение сплавов можно сравнить по величине эффективной энергии активации (Q). Значение Q обычно рассчитывают по зависимости напряжения (S) на установившейся стадии деформации и параметру Зинера-Холломна (Z) [172]:

$$Z = \dot{\epsilon} e^{\frac{Q}{RT}} \quad (4.1)$$

где $\dot{\epsilon}$ и T – скорость деформации (s^{-1}) и температура (K). Параметр Z описывается уравнением:

$$Z = A_3 [\sinh(\alpha S)]^{n_2} \quad (4.2)$$

где A_3 , n_2 и α – это константы материала. Параметр Z зависит от напряжения согласно уравнениям 4.3 и 4.4, которые работают для высокого и малого напряжения соответственно:

$$Z = A_2 e^{\beta S} \quad (4.3)$$

$$Z = A_1 S^{n_1} \quad (4.4)$$

где константы A_1 , n_1 , A_2 , and β определяют по значениям напряжения течения.

Значение α можно найти по формуле:

$$\alpha \approx \frac{\beta}{n_p} \quad (4.5)$$

Значения Q были определены методом наименьших квадратов после логарифмирования уравнений 4.2 – 4.4. Рисунок 4.22. демонстрирует сравнение расчетных и экспериментальных напряжений на установившейся стадии деформации сплавов и константы в уравнениях 4.2 и 4.3 для обоих сплавов. Значение энергии активации для сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ меньше, что говорит о лучшей деформируемости за счет большей объемной доли интерметаллидов.

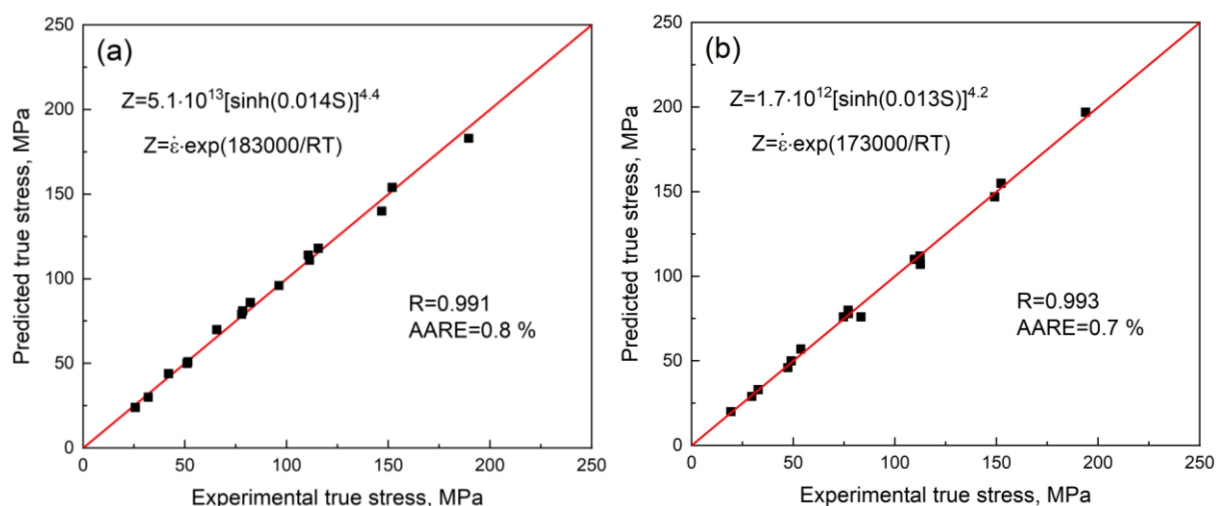


Рисунок 4.22. Сравнение расчетных и экспериментальных напряжений на установившейся стадии деформации сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a) and $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (b)

Важным параметром деформационного поведения является коэффициент скоростной чувствительности:

$$m = \frac{1}{n_1}, \quad (4.7)$$

где n_1 - коэффициент из уравнения (4.4). Значение этого коэффициента равно 0.17 для сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ и 0.18 для сплава с эрбием. Большее значение коэффициента говорит о большей чувствительности к повышению скорости деформации и предотвращению локализации деформации. Отсутствие очагов локализации деформации, т.е. повышенной плотности дислокаций, улучшает деформируемость и снижает склонность к преждевременному разрушению.

На основе полученных данных построены карты деформации сплавов [173]. Построение карт включает расчет двух критериев: эффективность рассеяния энергии (η) и неустойчивость течения (ξ). Критерий η показывает долю энергии, которая рассеивается за счет разупрочнения динамическим возвратом и рекристаллизацией, и может быть определен как:

$$\eta = \frac{2m}{m+1}, \quad (4.8)$$

Обычно величина критерия составляет 10-40% для алюминиевых сплавов в зависимости от температуры, скорости и степени деформации.

Критерий ξ рассчитываю по формуле:

$$\xi(\dot{\epsilon}) = \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{m}{m+1}\right)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right] + m, \quad (4.9)$$

Положительные значения критерия ξ говорят о равномерном протекании деформации без локализации, приводящей к разрушению.

Эффективность рассеяния энергии в зависимости от скорости и степени деформации, или 3D карты деформации представлены на рисунке 4.23. В обоих сплавах есть широкая область с высокой долей рассеяния энергии (более 30%). Однако стабильность течения (ξ) существенно различна. На картах деформации отмечены участки S, которые являются зонами стабильного течения. Для сплава Al3Zn3Mg3Cu зоны стабильного течения сильно ограничены высокой температурой и минимальной скоростью деформации. Сплав же Al3Zn3Mg3CuEr, имея отличный фазовый состав, размер и объемную долю дисперсоеидов показывает существенно более высокую стабильность деформации во всем диапазоне температур и скоростей.

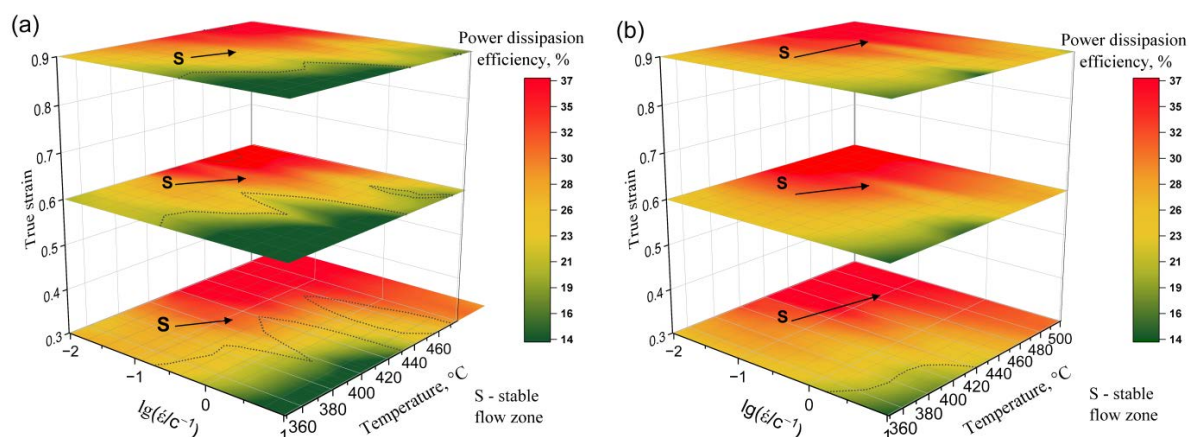


Рисунок 4.23. 3D карты деформации сплавов Al3Zn3Mg3Cu (a) и Al3Zn3Mg3CuEr (b) (эффективность рассеяния энергии в зависимости от скорости и степени деформации)

Эволюция зеренной структуры сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ после сжатия при разных температурах с разными скоростями представлена на рисунках 4.24-4.25. Структура обоих сплавов представлена в основном нерекристаллизованными зернами, что подтверждает основной механизм разупрочнения – динамический возврат (полигонизация). Рисунок 4.26 представляет сравнение зеренной структуры сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ после сжатия при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 0.01 c^{-1} . Тонкие границы видны внутри деформированного зерна в каждом сплаве. Один цвет соседних участков, разделенных тонкой границей, говорит об очень близкой их кристаллографической ориентировке. Иными словами, внутри деформированных зерен видны субзерна. Большая доля $\text{L}_{12}\text{-(Al}_3\text{Er,Zr)}$ дисперсидов в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ против $\text{L}_{12}\text{-(Al}_3\text{Zr)}$ в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ обеспечивает формирование более мелких субзерен.

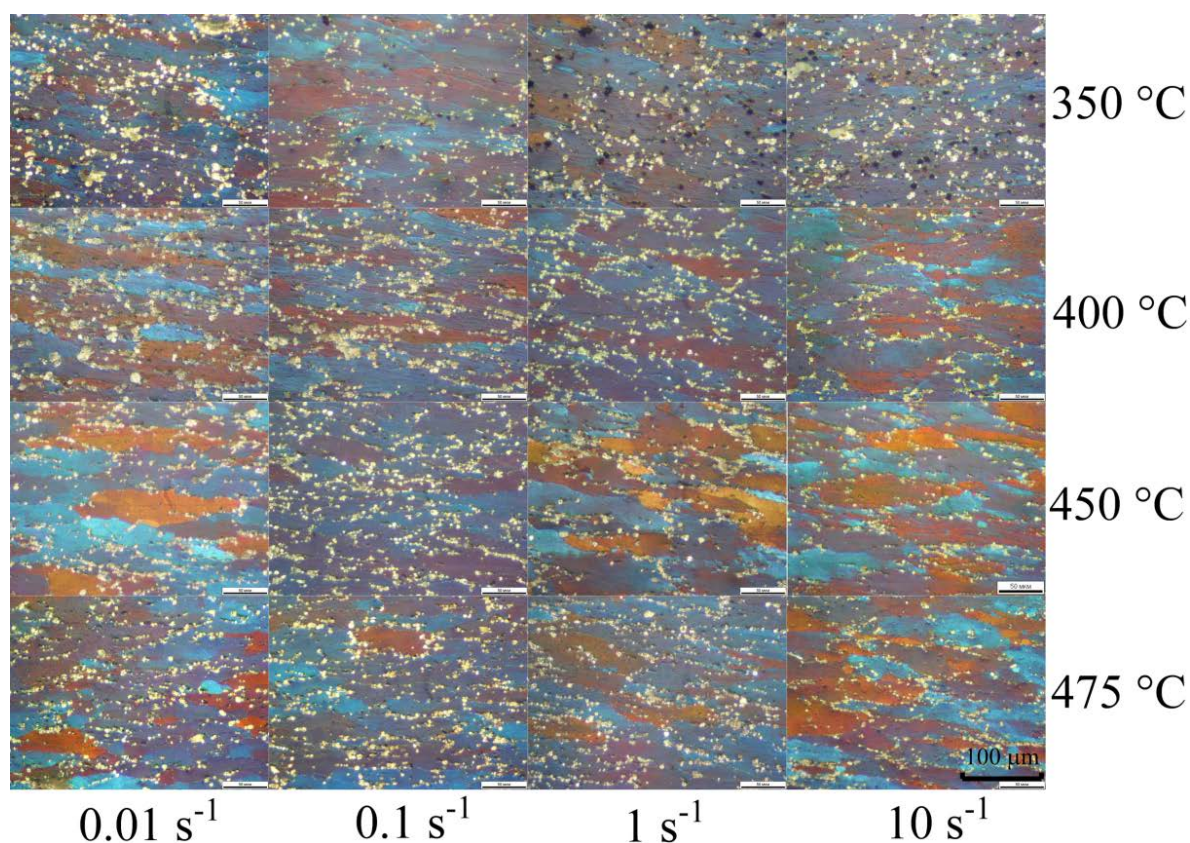


Рисунок 4.24. Зеренная структура сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ после сжатия при разных температурах с разными скоростями (ОМ)

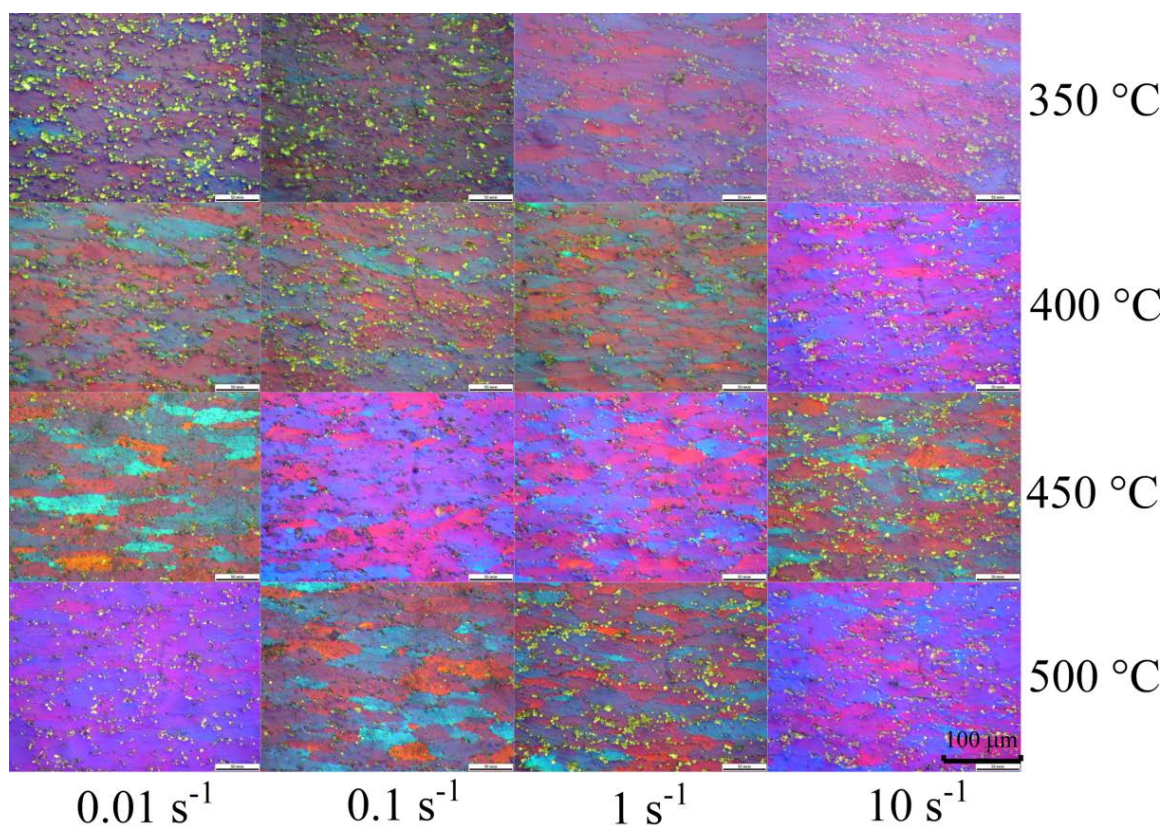


Рисунок 4.25. Зеренная структура сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ после сжатия при разных температурах с разными скоростями (ОМ)

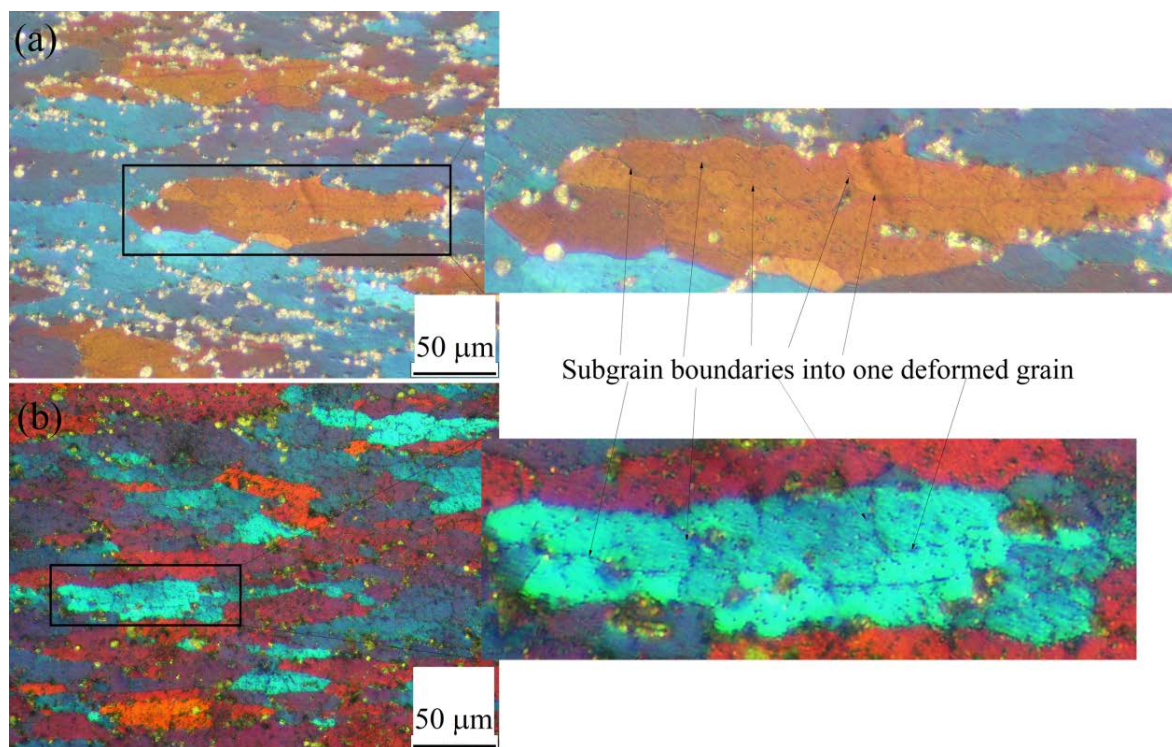


Рисунок 4.26. Зеренная структура сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a) and $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (b) после сжатия при 450 °C со скоростью 0.01 s^{-1} (ОМ)

4.5 Структура и свойства после термомеханической обработки

На основе карт деформации для горячей прокатки для сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ выбрана температура 450°C , а для сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ - 500°C . Сплав $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ был прокатан с малой долей конечной деформации с 2 до 1 мм. Начало холодной деформации на большей толщине приводило к растрескиванию. Сплавы $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ продемонстрировали существенно лучшую технологичность: холодная прокатка проведена с 5 до 1 мм. Большая доля холодной прокатки обеспечила большее деформационное упрочнение. Твердость сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ после прокатки существенно выше, чем сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (рисунок 4.27). Бóльшее деформационное упрочнение привело и к бóльшей скорости разупрочнения при отжиге при низких температурах до 250°C . При этом во всех сплавах до 300°C сохранилась нерекристаллизованная структура. Рекристаллизованные зерна отмечены после отжига при 350°C (рисунок 4.28). В сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ сформировано существенно более мелкое зерно, что обусловлено бóльшей долей более дисперсных выделений $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ и $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$, являющихся эффективными антирекристаллизаторами.

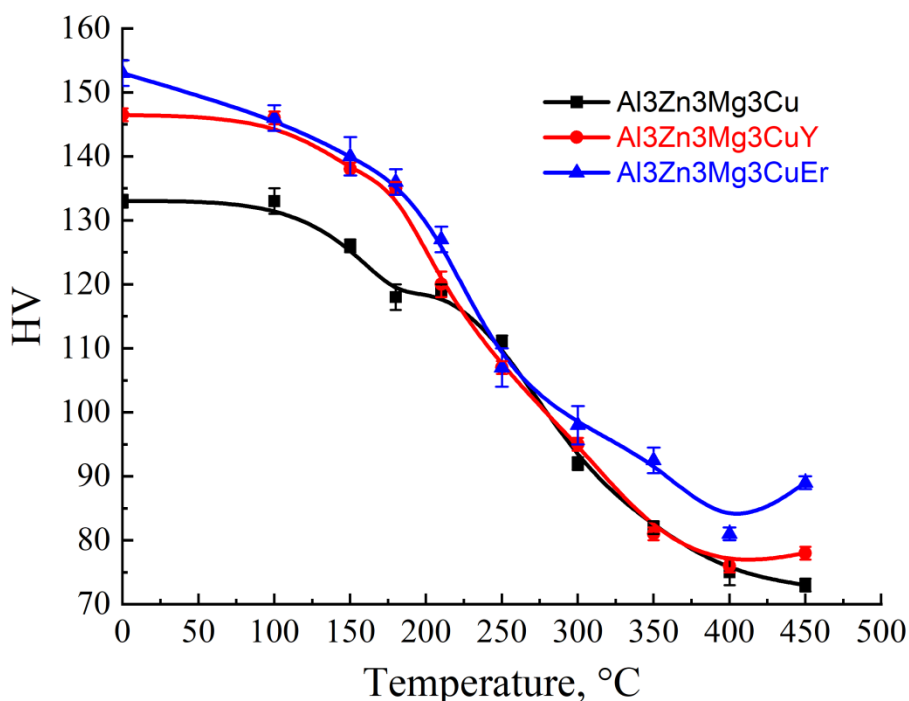


Рисунок 4.27. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов

Рекристаллизационный отжиг перед закалкой и последующим старением проведен для сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ при 480°C и для сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$

при 520°C в течение 15 минут. Однородная зеренная структура с размерами в интервале 8-10 мкм сформирована во всех сплавах (Рисунок 4.28d-f).

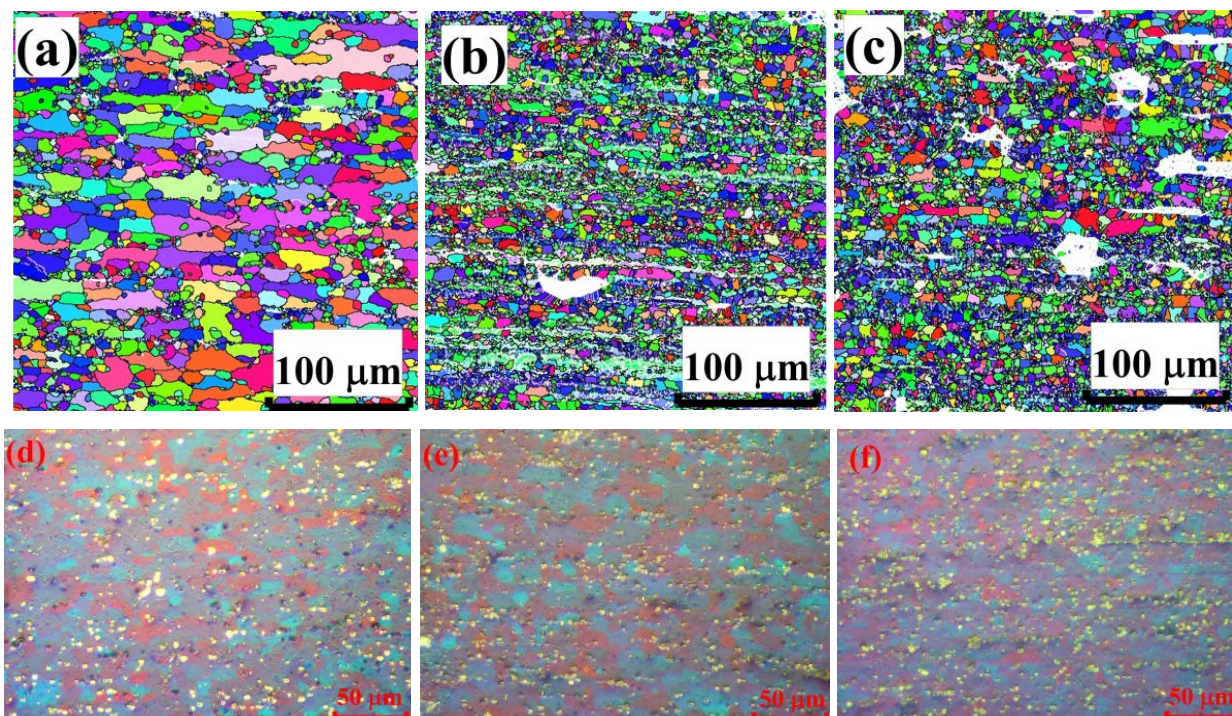


Рисунок 4.28. Зеренная структура листов сплавов Al3Zn3Mg3Cu (a,d), Al3Zn3Mg3CuY (b,e) и Al3Zn3Mg3CuEr (c,f) после одночасового при 350°C (a-c) (EBSD) и 15 минут отжига при 480°C (d) (OM) и 520°C (e,f) (OM) [159]

Кинетика старение листов (рисунок 4.29) сплавов не имеет существенных отличий от старения слитков (рисунок 4.17). Результаты испытаний на растяжение после рекристаллизационного отжига, закалки и старения представлены в таблице 4.13 [159]. В сплавах Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr достигнуто отличное сочетание предела текучести ($\sigma_{0,2}$ =291-345 МПа) и относительного удлинения (11-14,8 %), что существенно выше, чем в сплаве Al3Zn3Mg3Cu ($\sigma_{0,2}$ =245-340 МПа при 6,8-12,5 % пластичности).

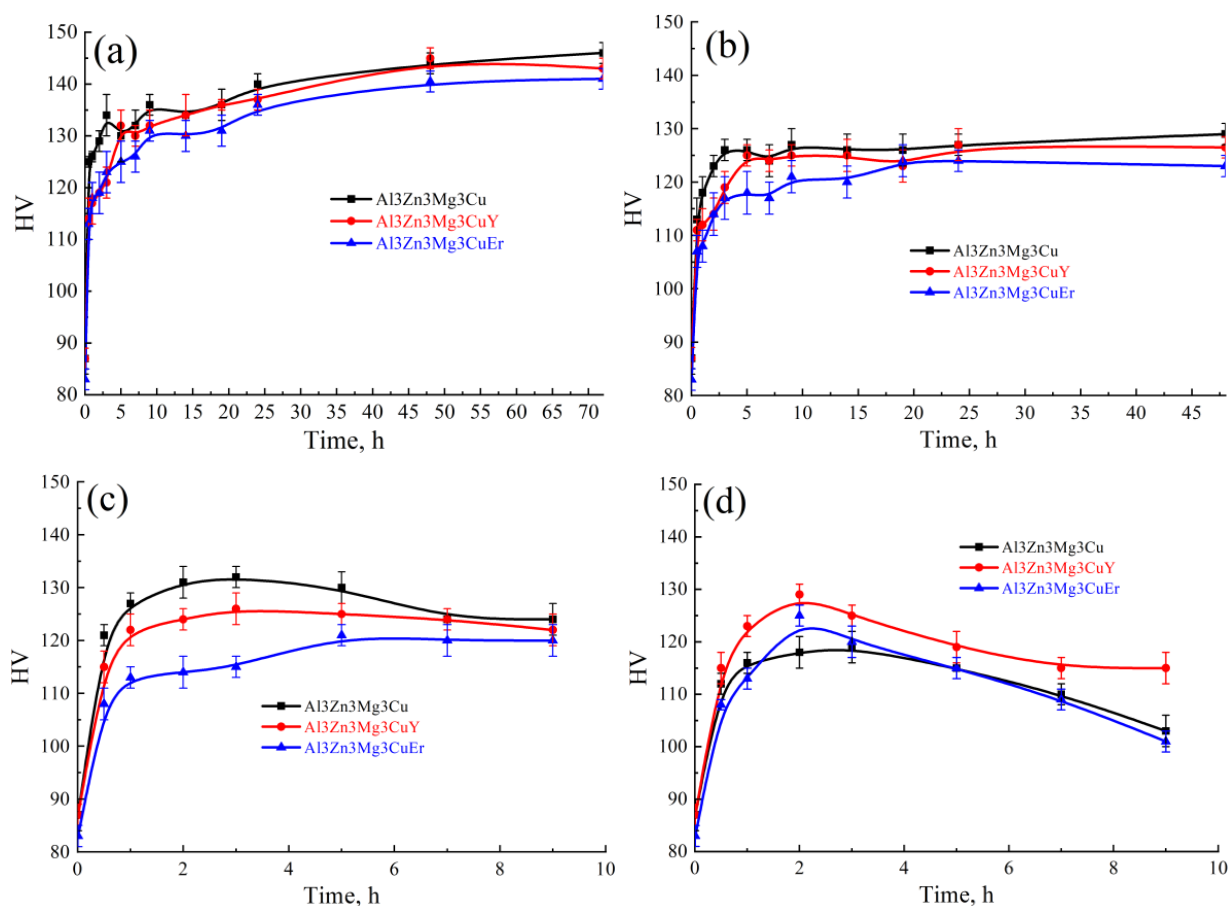


Рисунок 4.29. Зависимости твердости HV от времени старения листов при разных температурах после закалки: а - 120°C, б - 150°C, в - 180°C, г - 210°C [159]

Таблица 4.13. Механические свойства на растяжение после прокатки, закалки (465 °С, 15 минут) и старения

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	Al3Zn3Mg3Cu			Al3Zn3Mg3CuY			Al3Zn3Mg3CuEr		
120°C, 48 ч	340±10	440±10	8,0±1,0	345±2	471±2	12,8±1,2	334±1	446±1	14,8±0,1
150°C, 32 ч	290±7	435±15	9±3	315±1	460±1	13,6±0,2	300±2	434±3	12,5±2
180°C, 5 ч	285±5	425±5	12,5±0,5	291±2	449±1	14,8±1,5	295±13	445±5	14,8±0,5
210°C, 2 ч	245±10	370±5	6,8±0,3	316±1	430±1	10,3±1,5	303±1	413±1	11±2

4.6 Выводы по Главе 4.

Исследована микроструктура, фазовый состав и механические свойства после литья, закалки и старения и после термомеханической обработки новых литейных и деформируемых сплавов Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-0,2Zr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er).

1. Микроструктура и фазовый состав слитков сплавов существенно не отличается от оптимизируемых сплавов, исследованных в предыдущей главе. Сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 4% демонстрируют хороший уровень литейных свойств, высокую прочность при комнатной и повышенных (200-250°C) температурах, высокую коррозионную стойкость после закалки и старения. Основным недостатком является невысокое относительное удлинение и технологическая пластичность.

3. Введение Y(Er) в сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 3% приводит к повышению температуры солидуса и возможности применения двухступенчатой гомогенизации: 480°C, 3ч + 520°C, 6ч. Гомогенизация на второй ступени приводит к сфероидизации частиц фаз кристаллизационного происхождения. В процессе двухступенчатой гомогенизации формируются более дисперсные и термически стабильные дисперсоиды L_{12} -Al₃(Er,Zr) размером 20-60 нм, против L_{12} -Al₃Zr размером до 100 нм в сплаве Al₃Zn₃Mg₃Cu после гомогенизации 480°C, 3ч. В результате литейные сплавы с 3% Zn/Mg/Cu демонстрирует существенно большее относительное удлинение при высокой прочности при комнатной температуре и 200°C и длительной 100-часовой прочности. По результатам моделирования горячей деформации и построения карт деформации сплавы с Y(Er) демонстрирует высокую стабильность деформационного течения практически во всем исследованном диапазоне температур и скоростей.

4. В сплавах с 3% Zn/Mg/Cu и Y(Er) сформировано существенно более мелкое зерно после отжига при 350°C, что обусловлено большей долей более дисперсных выделений L_{12} -Al₃(Y,Zr) и L_{12} -Al₃(Er,Zr), являющихся эффективными антирекристаллизаторами. После прокатки, рекристаллизационного отжига, закалки и старения в сплавах Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr достигнуто отличное сочетание предела текучести ($\sigma_{0,2}$ =291-345 МПа) и относительного удлинения (11-14,8 %), что существенно выше, чем в сплаве Al₃Zn₃Mg₃Cu ($\sigma_{0,2}$ =245-340 МПа при 6,8-12,5 % пластичности).

5. По уровню коррозионной стойкости сплавы с 4% Zn/Mg/Cu и легированные Y или Er находятся между литейным сплавом АЦ4Мг и деформируемым сплавом 7475. Снижение концентрации основных легирующих элементов, приводит к снижению доли фаз кристаллизационного происхождения и продуктов старения. В результате коррозионная стойкость сплавов Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr в структуре которых нет фаз кристаллизационного происхождения образованных Zn/Mg/Cu существенно выше.

5 Структура и свойства сплавов Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr легированных иттрием или эрбием

По результатам 4 главы сплавы с высоким содержанием Zn/Mg/Cu по 4% имеют некоторые недостатки, такие как невысокая пластичность и коррозионная стойкость, в то время как сплавы с 3% Zn/Mg/Cu сочетают в себе отличный комплекс характеристик механических, литейных, технологических и коррозионных свойств. В данной связи на последнем этапе были получены сплавы с пониженным содержанием основных легирующих элементов в интервале 2,5-3,5% и дополнительно легированные хромом с целью компенсировать потерю в характеристиках прочности. Содержание иттрия и эрбия также снижено пропорционально снижению содержания меди (таблицы 4.1 и 5.1).

Для анализа влияния хрома на фазовый состав проведены расчеты политермических разрезов и неравновесной кристаллизации в системе Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-(0-0,4)Cr (рисунки 5.1-5.2). В процессе кристаллизации сплавов данной системы должны образовываться в первую очередь фазы $Al_3(Zr,Ti)$ and Al_7Cr . Однако в условиях реальной неравновесной кристаллизации их образование должно быть подавлено, цирконий и хром должны пересыщать (Al) и выделяться из пересыщенного твердого раствора в процессе гомогенизации в виде дисперсоидов фаз $Al_3(Zr,Ti)$ и $E(Al_{18}Mg_3Cr_2)$ (подсолидусные области на политермических разрезах рисунков 5.1a и 5.2a). В процессе неравновесной кристаллизации сплава Al-3,5Zn-3,5Mg-3,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-0,2Cr образуются последовательно фазы Al_3Fe , Mg_2Si , E, $S(Al_2CuMg)$, $T(AlZnMgCu)$ и $MgZn_2$ (рисунок 5.1б), в сплаве с содержанием Zn/Mg/Cu по 2,5% фазы E и T не должны образоваться при кристаллизации, а примесь железа может привести к образованию фазы Al_7Cu_2Fe (рисунок 5.1б). Согласно политермическим разрезам в сплаве с 3,5% Zn/Mg/Cu помимо дисперсоидов в структуре после гомогенизации должны остаться фазы Al_3Fe , Mg_2Si и S (рисунок 5.1a), а в сплаве с 2,5% S кристаллизационного происхождения должна полностью раствориться (рисунок 5.2б). По результатам расчетов содержание хрома в новых сплавах ограничено 0,2%, а составы сплавов для исследования на последнем этапе представлены в таблице 5.1. Результаты данной главы представлены в работах [174-176].

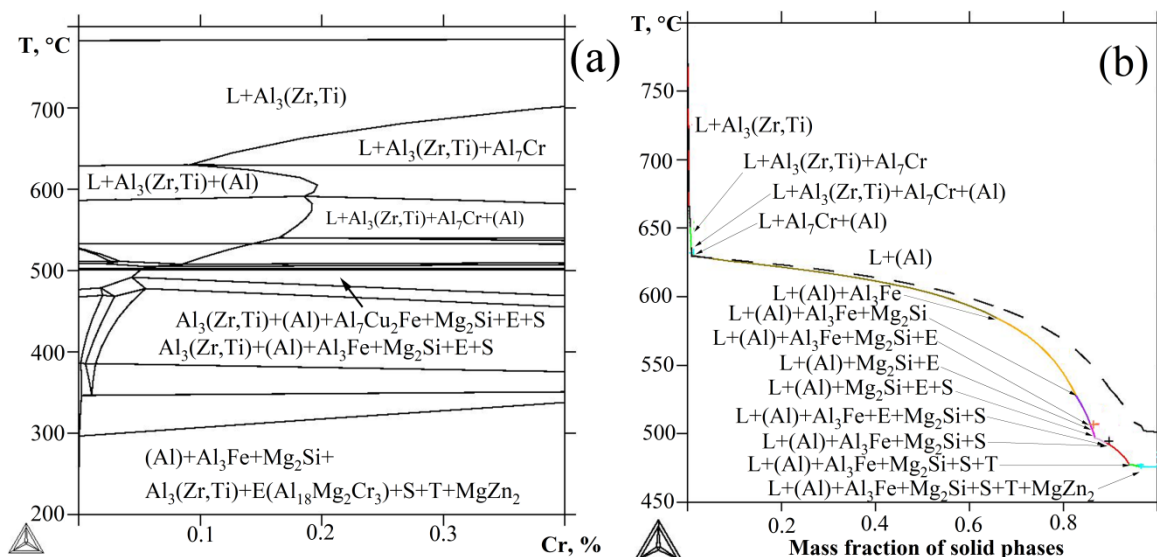


Рисунок 5.1. Политермический разрез системы Al-3,5Zn-3,5Mg-3,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-(0-0,4)Cr (a) и кривая неравновесной кристаллизации (пунктирная линия – равновесная кривая) для сплава Al-3,5Zn-3,5Mg-3,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-0,2Cr (b) [174]

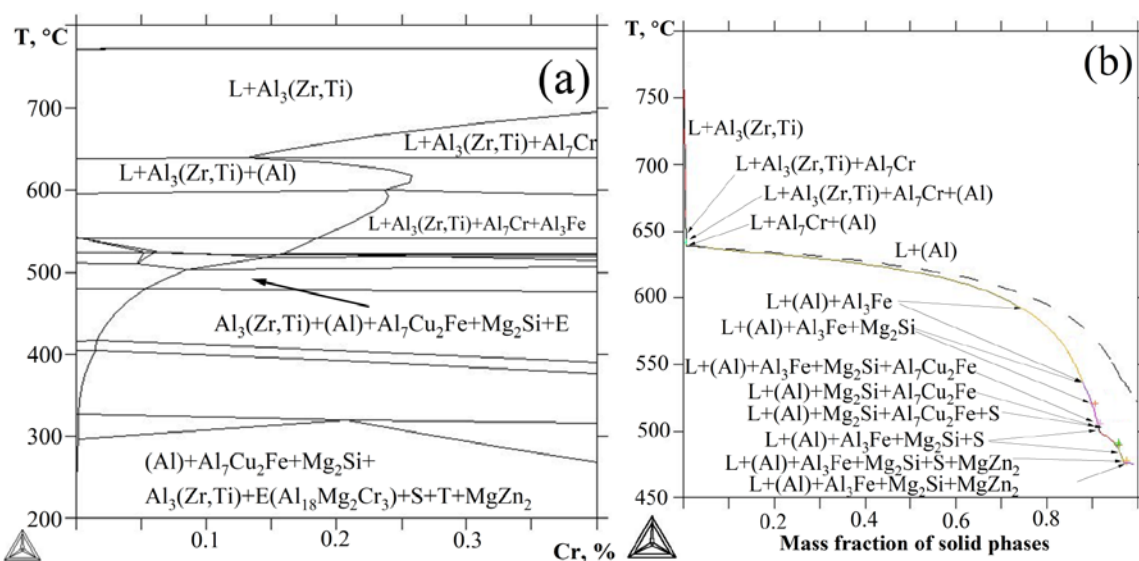


Рисунок 5.2. Политермический разрез системы Al-2,5Zn-2,5Mg-2,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-(0-0,4)Cr (a) и кривая неравновесной кристаллизации (пунктирная линия – равновесная кривая) для сплава Al-2,5Zn-2,5Mg-2,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-0,2Cr (b) [176]

Таблица 5.1. Составы сплавов третьего этапа

№№	Обозначение	Zn	Mg	Cu	Zr	Cr	Fe и Si	Ti	Y	Er
53	Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	2,9-3,1	2,9-3,1	3,2-3,4	0,2	0,2	по 0,15	0,1	0,9-1,1	-
54	Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	3,0-3,5	2,9-3,1	3,1-3,8	0,2	0,2	по 0,15	0,1	-	1,5-1,8
63	Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	2,6-2,8	2,6	2,5-2,8	0,2	0,2	по 0,15	0,1	0,3-0,6	-
64	Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	2,5-2,7	2,5-2,6	2,5-2,8	0,2	0,2	по 0,15	0,1	-	1,1-1,6

Для сплавов без иттрия и эрбия с 2,5 и 3,5% Zn/Mg/Cu проведен расчет показателя горячеломкости (ПГ) по величине расчетного эффективного интервала кристаллизации (ЭИК). Расчетный ПГ (таблица 5.2) находится на уровне медистого силумина [4] и нового литейного сплава АЦ7Мг3Н4 [5]. Дополнительное легирование этих сплавов иттрием или эрбием приводит к увеличению доли эвтектики и, соответственно, к снижению ПГ, т.е. улучшению технологичности при литье. Экспериментально определённый ПГ для сплава Al3.5Zn3.5Mg3.5CuCr составил 12-14 мм, а для сплава Al2.5Zn2.5Mg2.5CuCr – 14 мм.

Таблица 5.2. Расчетные критические температуры и расчетные значения ЭИК и ПГ

Сплав	T _{лик} , °C	T _{сол} , °C	T _{65%} , °C	T _{нс} , °C	ЭИК, °C	ПГ _{расч} , мм
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuCr	770	502	590	475	105	13
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuCr	756	521	606	475	131	14

5.1 Микроструктура и фазовый состав слитков

В сплавах без хрома близкого состава (глава 4) размер зерна составляет 42-50 мкм (рисунок 4.3). В исследуемых сплавах Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr средний размер зерна составляет 90-100 мкм (рисунок 5.3). Размер зерна слитков сплавов с 2,5% Zn/Mg/Cu отлитых в разные изложницы близок (рисунок 5.4) к размеру зерна в сплавах без хрома с 3% основных легирующих элементов (рисунок 4.4). Однако для сплавов с хромом отмечено влияние скорости охлаждения на средний размер зерна. Для сплавов Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr и Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr, отлитых в медную изложницу (МИ) и стальную изложницу (СИ) размер зерна составил 50±10 мкм и 90±15 мкм соответственно (рисунок 5.4). Как отмечено в литературе, хром в совокупности с другими модификаторами может оказывать влияние на размер зерна слитков. Существенное измельчение зерна сплава Al-Zn-Mg-Cu было достигнуто при легировании 0,2Cr, 0,2Mn, 0,14Zr, 0,03Ti [177]. В данной работе влияние хрома и марганца объяснили снижением

поверхностного натяжения на поверхности расплав / $\text{Al}_3(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})$ (Al_3Ti , Al_3Zr). В работах [178, 179] повышенный эффект модифицирования при введении хрома объяснен образованием первичных кристаллов фазы $\text{Al}_{75-80}\text{Cu}_{10-12}\text{Er}(\text{Ti})_{3-4}\text{Cr}_7$, которые могли выступить дополнительными центрами зарождения дендритов (Al).

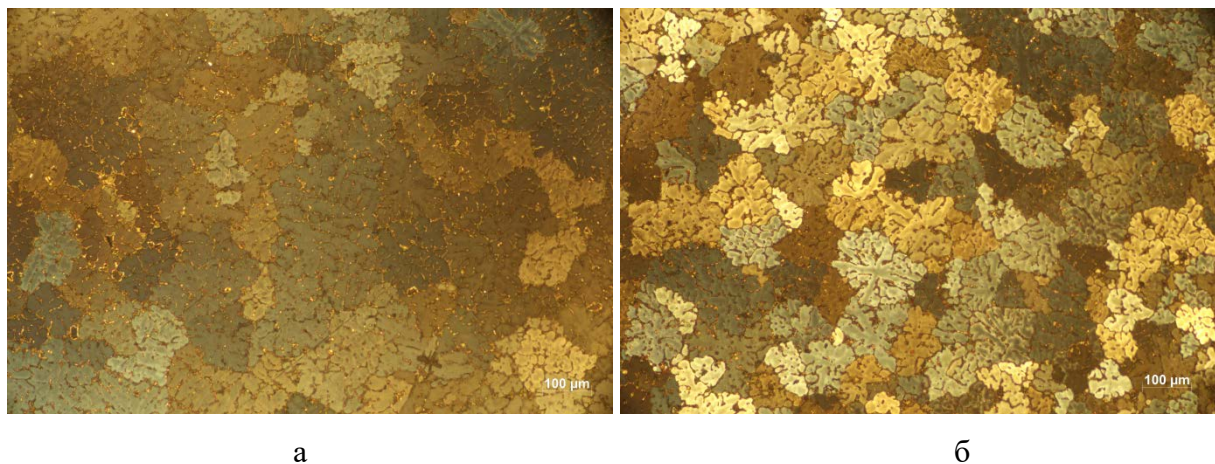


Рисунок 5.3. Зеренная структура слитков сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (а) [174] и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (б) (ОМ)

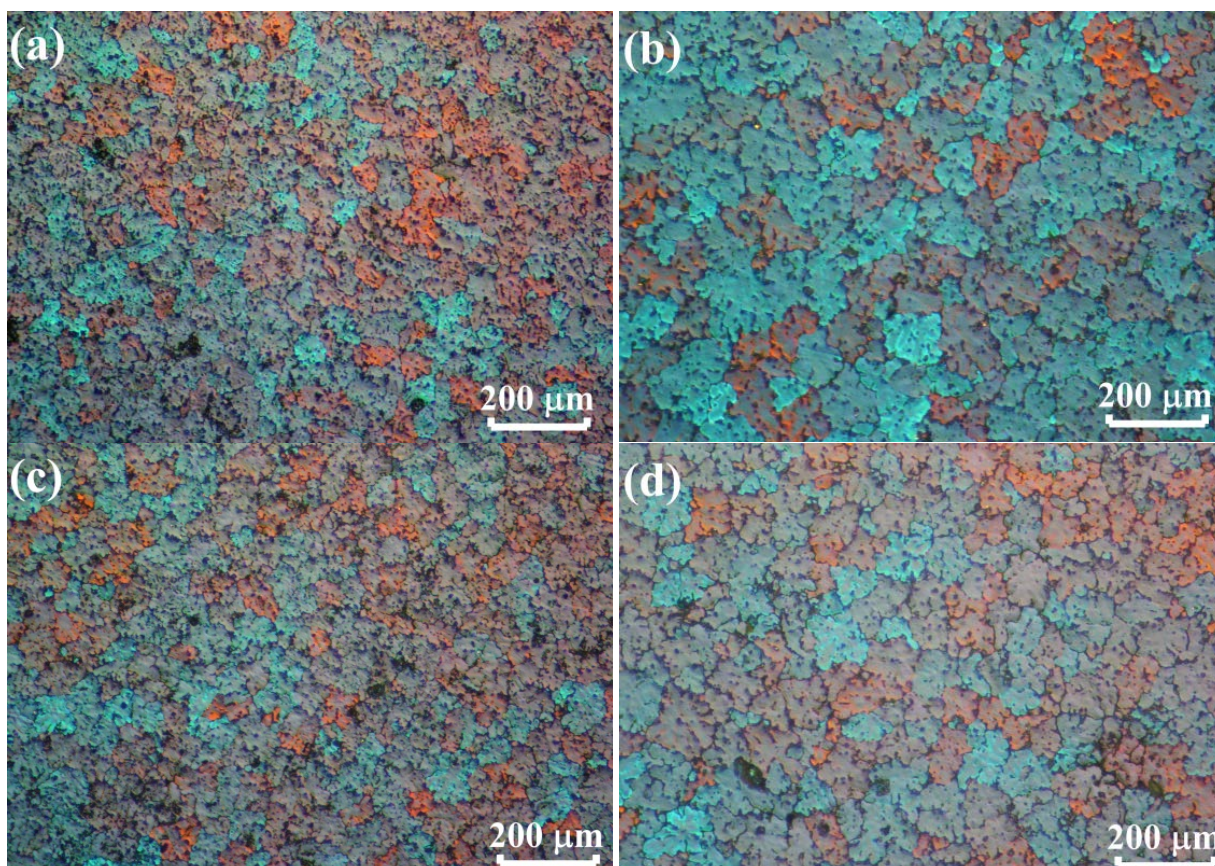


Рисунок 5.4. Зеренная структура слитков сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (a,b) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (c,d) (a,c - МИ, b,d - СИ) (ОМ) [176]

На рисунках 5.5 и 5.6 представлена литая структура сплавов. Введение хрома приводит к единственному видимому отличие в структуре сплавов в сравнение со сплавами с 4 и 3 % Zn/Mg/Cu (рисунки 4.7 и 4.9) – это образование первичных ограненных кристаллов размером до 20 мкм с малой объемной долей. Анализ распределения элементов между фазами и точечный анализ в СЭМ показывает, что хром распределяется между (Al), в котором содержится 0,2–0,3%, и первичными кристаллами. В сплавах с иттрием первичные интерметаллиды содержат: (8,8-11,6)масс.%Y, 6,4-6,8масс.%Cr, 3,7-4,6масс.%Cu, 3,4-4,7масс.%Zn, 5,8-17,3масс.%Ti и 2,8-4,1масс.%Mg, остальное алюминий. В сплавах с эрбием первичные интерметаллиды содержат: 16,2-16,9масс.%Er, 5,7-7масс.%Cr, 3,4-5масс.%Cu, 3,4-4,7масс.%Zn, 3,6-4,7масс.%Ti и 2,5-2,8масс.%Mg, остальное алюминий. Ввиду достаточно большого разброса по содержанию элементов, возможности замещения атомов одного элемента другими в решетке, сложно идентифицировать данные фазы. Цинк и ввиду высокой растворимости в (Al) может замещать атомы алюминия в решетках интерметаллидов, что обыкновенно для магниевых сплавов. Титан способен замещать атомы РЗМ в решетке фазы $Al_3PЗМ$ [180]. Согласно тройным фазовым диаграммам Al-Er-Cr [181], Al-Cu-Cr [182], Al-Er-Mg [183], Al-Cr-Mg [184], Al-Mg-Y [185], Al-Ti-Cr [186] возможно существование ряда тройных соединений. Сведений о более сложных четверных диаграммах в литературе не встречается. В первом приближении фаза с иттрием может соответствовать соединению $(Al,Zn)_{(100-x-y-2z)}(Y,Ti)_xCu_yMg_zCr_z$, а фаза с эрбием - $(Al,Zn)_{(100-x-y-2z)}(Er,Ti)_xCu_yMg_zCr_z$. Альтернативный вариант, может быть определен возможностью Cu замещать Al на примере фазы $(Al,Cu)_{11}Y_3$. В таком случае фазы могут быть записаны как $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Y,Ti)_xMg_yCr_y$ и $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Er,Ti)_xMg_yCr_y$. Данные фазы содержат в основном РЗМ (Y,Er,Ti) и Cr, при этом атомные доли Cr и Mg примерно одинаковы. Примесь железа полностью растворяется в эвтектических фазах $Al_8Cu_4Y(Er)$ (белые частицы – спектры 1 на рисунках 5.5,5.6), в которых так же отмечено наличие цинка и магния. Примесь кремния связывает часть магния в фазу Mg_2Si (черные разветвленные кристаллы). Цинк, магний и медь распределяются между (Al) и фазами $\theta(Al_2Cu)$ и $T(Al,Zn,Mg,Cu)$. Фазы θ и T можно идентифицировать по распределению элементов между интерметаллидами. В сплаве $Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuErCr$ отмечены отдельные частицы фазы Al_3Er . Содержание Zr, Y или Er в (Al) составляет 0,3%, 0,2% и 0,3% соответственно. Состав (Al) по Zn/Mg/Cu приведен в таблицах 5.3, 5.4.

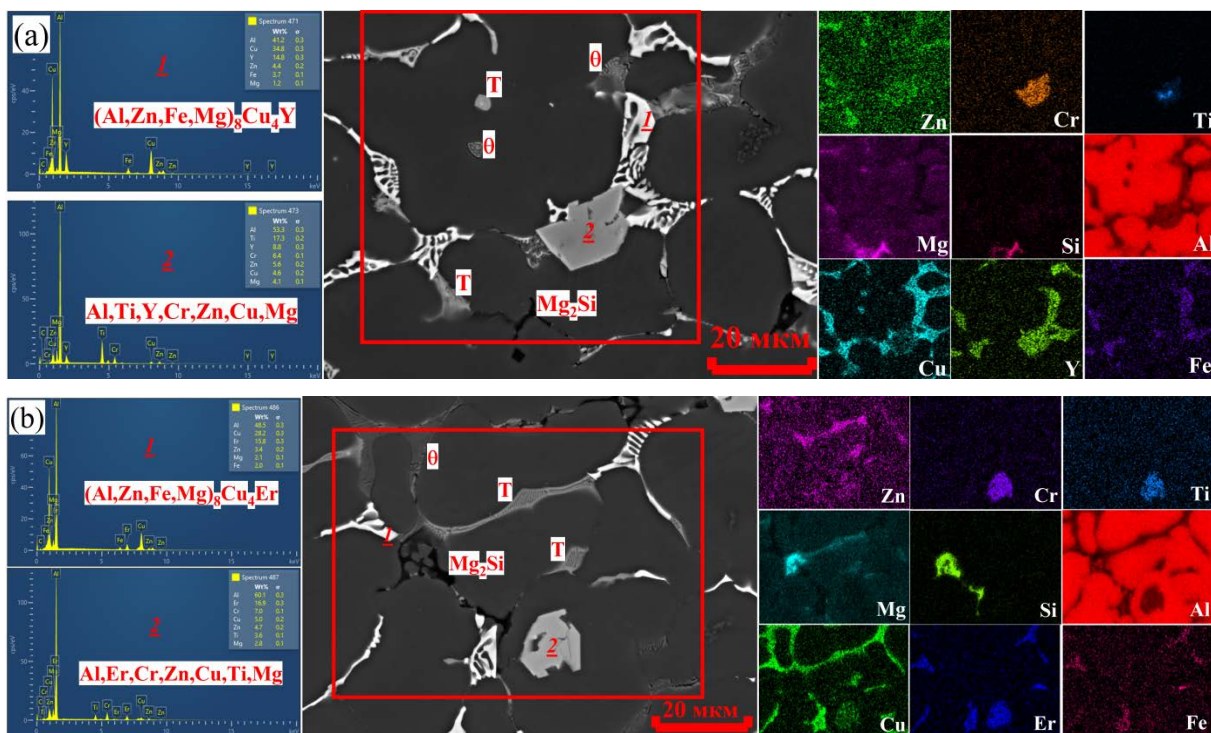


Рисунок 5.5. Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (a) и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (b) (СЭМ)

Таблица 5.3. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии (СЭМ)

Сплав	Литое состояние		
	Zn	Mg	Cu
$\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$	2,7	2,1	1,1
$\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$	2,5	2,0	1,1

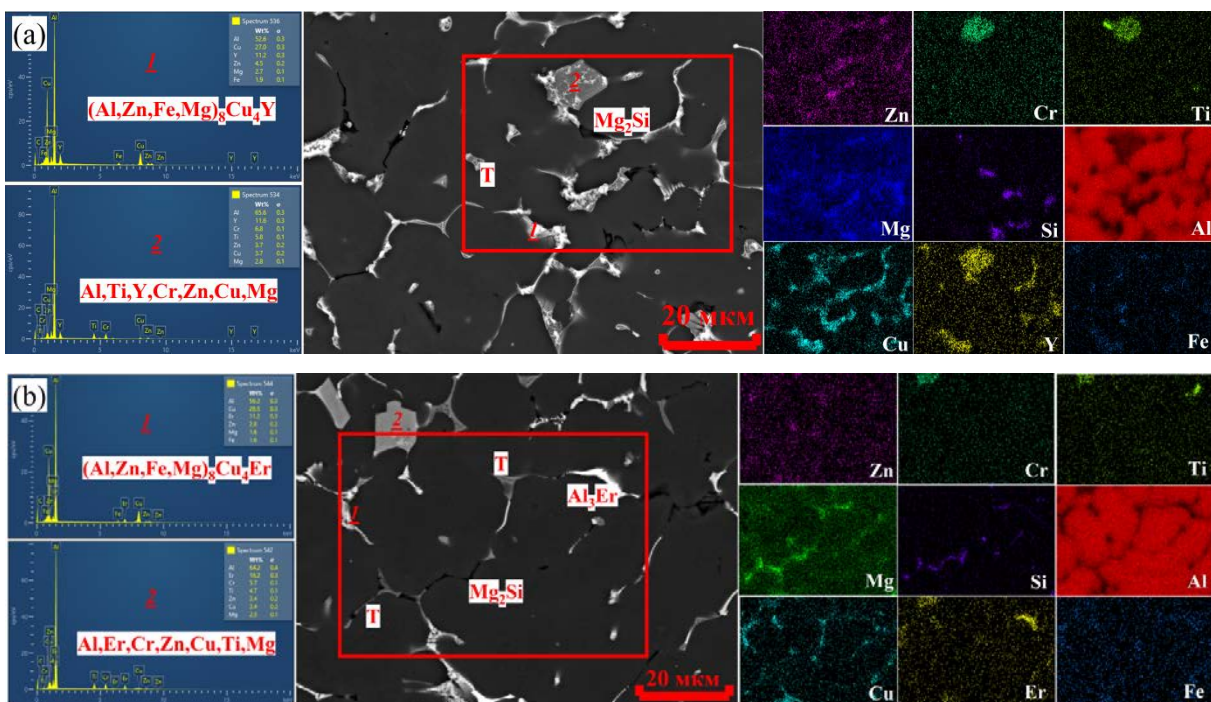


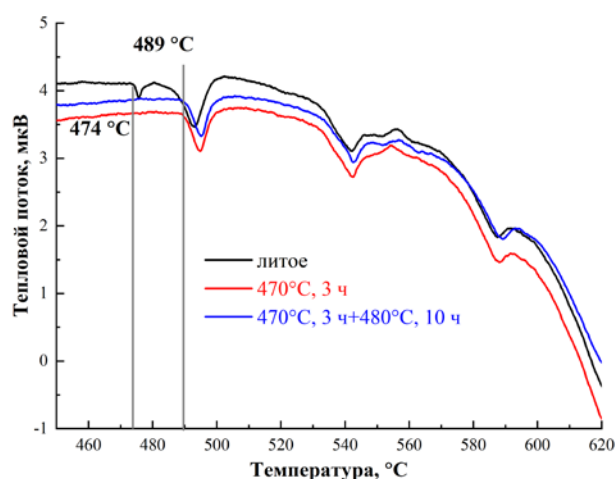
Рисунок 5.6. Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (a) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (b) (СЭМ) [176]

Таблица 5.4. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии (СЭМ)

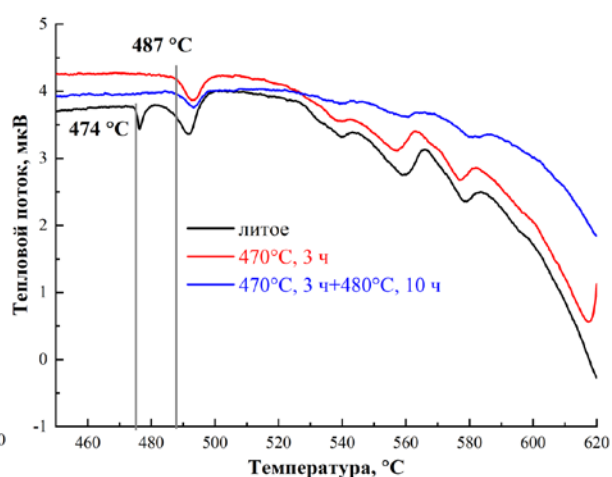
Сплав	Литое состояние		
	Zn	Mg	Cu
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	2,2	2,0	1,0
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	1,8	1,7	0,9

Температура солидуса сплавов Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr составляет 474°C (рисунок 5.7а,б). Два первых пика на кривой нагрева соответствуют плавлению θ и Т фаз (черная линия на рисунках 5.7а,б). В процессе гомогенизации слитка при 470°C происходит растворение θ фазы и солидус сплава увеличивается до 487-489°C. Гомогенизация на второй ступени при 480°C не позволяет полностью перевести фазу Т в (Al) сохраняя пик ее плавления на третьей ДСК-кривой. В результате для сплавов Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr применен двух ступенчатый гомогенизационный отжиг перед закалкой: 470°C, 3 часа + 480°C, 10 часов.

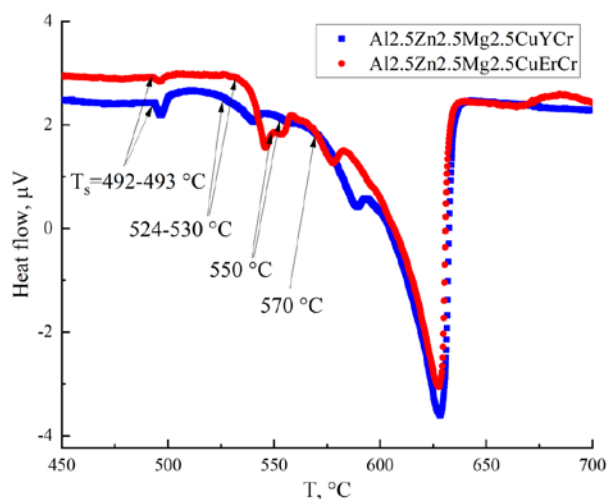
В сплавах Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr и Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr температура солидуса составила 492-492°C (рисунок 5.7в). Пики при температурах 492-493°C, 524-530°C и 550°C соответствуют реакциям плавления фаз Т, Al₇Cu₂Fe и Mg₂Si, что хорошо согласуется с расчетами (рисунок 5.2) и превращениями при плавлении сплавов с 3% Zn/Mg/Cu (рисунок 4.11). В соответствие с этим, для сплавов Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr и Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr применен такой же режим гомогенизации перед закалкой, что и для сплавов с 3% Zn/Mg/Cu: 480°C, 3 часа + 520°C, 6 часов.



а



б



В

Рисунок 5.7. ДСК кривые нагрева сплавов Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr (а) и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr (б), Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr и Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr (в)

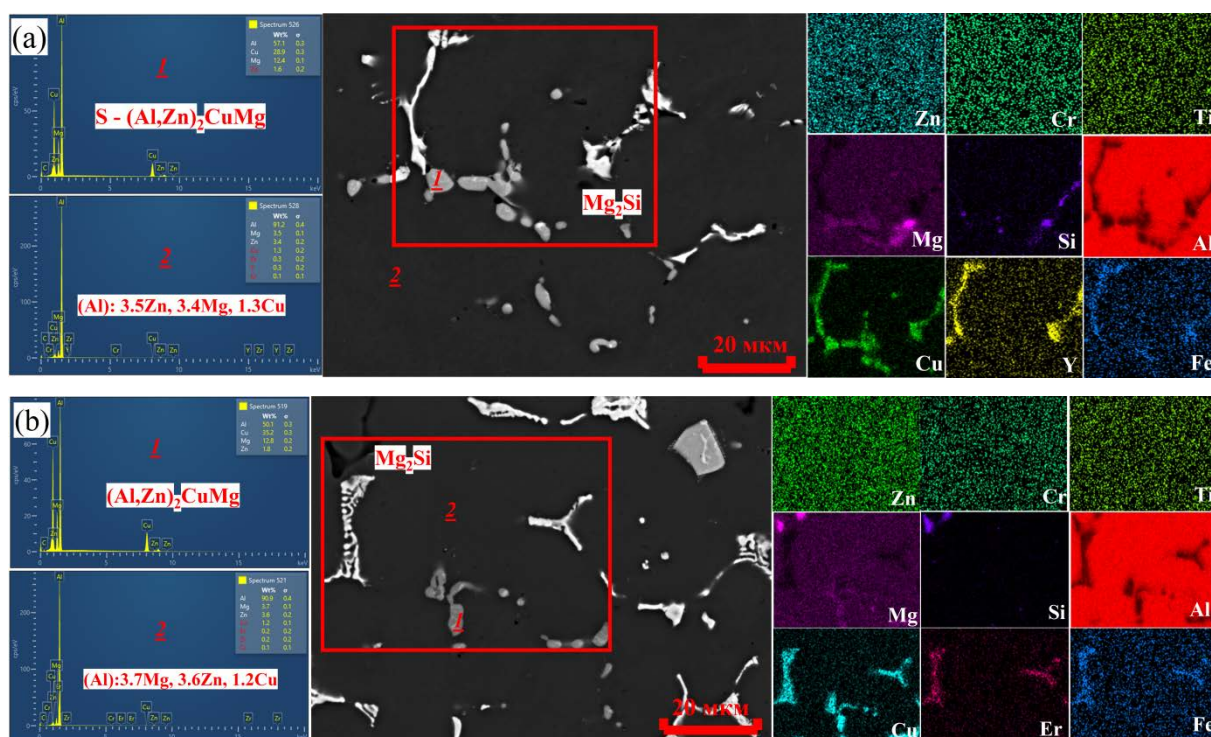
5.2 Микроструктура и фазовый состав после гомогенизации перед закалкой

Расчетный фазовый состав и состав (Al) сплавов с 3,5 и 2,5% Zn/Mg/Cu без иттрия или эрбия при температурах второй ступени гомогенизации представлен в таблице 5.5. Согласно расчетам в сплаве с 3,5% Zn/Mg/Cu после гомогенизации и закалки должны присутствовать фазы S, Al₃Fe, Al₇Cu₂Fe, Mg₂Si, Al₃(Zr,Ti) и E, а в сплаве с 2,5% Zn/Mg/Cu - Al₃Fe, Mg₂Si, Al₃(Zr,Ti) и E. Микроструктурные исследования (рисунки 5.8 и 5.9) подтверждают результаты расчетов. Основная избыточная фаза Т в слитке сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu (рисунок 5.5) трансформируется в фазу S, подвергаясь при этом фрагментации, сфероидизации (рисунок 5.8), а в сплаве с 2,5% Zn/Mg/Cu полностью растворяется (сравнение рисунков 5.6 и 5.9). При этом (Al) насыщается основными твердорастворными упрочнителями (таблица 5.6). Фазы, образованные примесями (Al₃Fe, Al₇Cu₂Fe, Mg₂Si), после гомогенизации имеют компактную форму, особенно в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu из-за более высокой температуры второй ступени гомогенизации. Параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов Al₃(Zr,Ti) и E, выделения которых можно различить в матрице (Al) (рисунок 5.8с). При этом на границах (Al) с частицами фаз кристаллизационного происхождения видны зоны свободные от выделений.

Таблица 5.5. Расчетный фазовый состав и состав (Al) при температурах гомогенизации для сплавов Al-3,5Zn-3,5Mg-3,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-0,2Cr (480°C) и Al-2,5Zn-2,5Mg-2,5Cu-0,15Fe-0,15Si-0,1Ti-0,2Zr-0,2Cr (520°C)

Сплав	(Al)	S	Al ₇ Cu ₂ Fe+Al ₃ Fe	Mg ₂ Si	Al ₃ (Zr,Ti)	E
по 3,5% Zn/Mg/Cu	ост. 3,7Zn- 2,8Mg-2,0Cu	3,0	0,9+0,05	0,4	0,41	1,0
по 2,5% Zn/Mg/Cu	ост. 2,5Zn- 2,4Mg-2,5Cu	-	0+0,4	0,3	0,35	0,3

В сплавах с 3,5 % Zn/Mg/Cu частицы фаз кристаллизационного происхождения с иттрием или эрбием из-за низкой температуры второй ступени (480°C) не претерпевают существенной фрагментации и сфероидизации даже после 10 часов выдержки (рисунок 5.8). В то же время в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu фазы кристаллизационного происхождения Al₈Cu₄Y(Er) после 6 часов гомогенизации на второй ступени при 520°C имеют компактную форму, близкую к сферической с размером до 3-4 мкм (рисунок 5.9).



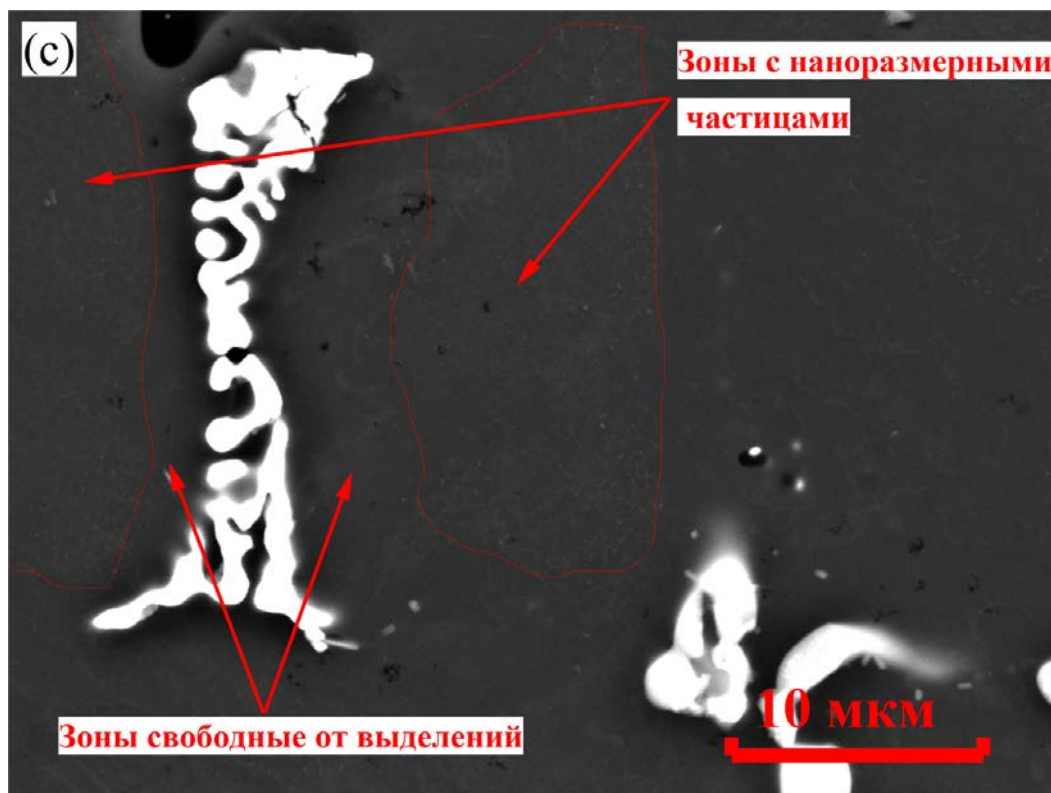


Рисунок 5.8. Микроструктура сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (a) и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (b,c) после гомогенизации по режиму: 470°C , 3 часа + 480°C , 10 часов

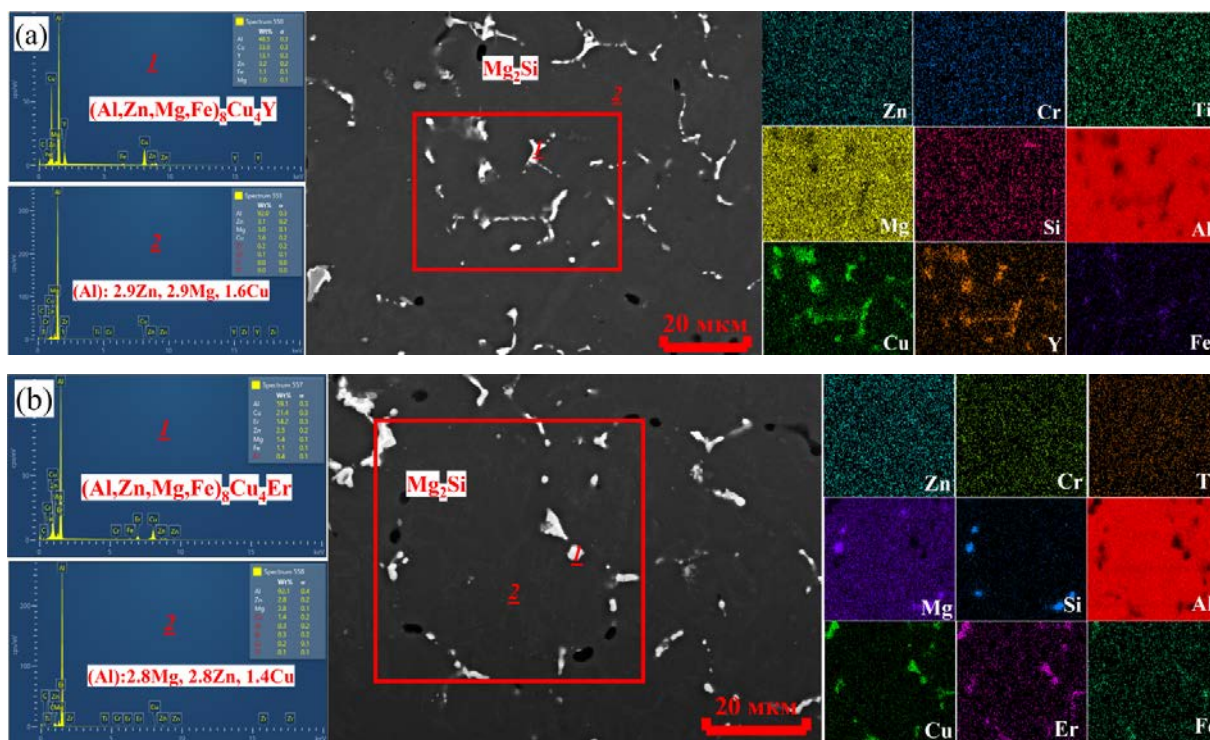


Рисунок 5.9. Микроструктура сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (a) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (b) после гомогенизации по режиму: 480°C , 3 часа + 520°C , 6 часов

Таблица 5.6. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии и после гомогенизации

Сплав	Литое состояние			Гомогенизация		
	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	2,7	2,1	1,1	3,4	3,5	1,3
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	2,5	2,0	1,1	3,7	3,7	1,3
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	2,2	2,0	1,0	3,0	2,9	1,6
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	1,8	1,7	0,9	2,8	2,8	1,4

5.3 Упрочнение при старении, свойства на растяжение и коррозионная стойкость

Согласно расчетам в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т (Al,Zn,Mg,Cu) (таблица 5.7). При этом в сплавах с 3,5% Zn/Mg/Cu с увеличением температуры старения со 120 до 250°C доля фазы Т уменьшается с 11,3-12 до 9,3-9,9% соответственно. В сплавах же с 2,5 % Zn/Mg/Cu к фазе Т добавляются фазы η и S. При этом при низких температурах до 150°C присутствуют фазы Т и η , при увеличении температуры до 210°C фаза η заменяется на S.

Таблица 5.7. Фазовый состав (Al) сплавов при температурах старения в массовых % (ТС)

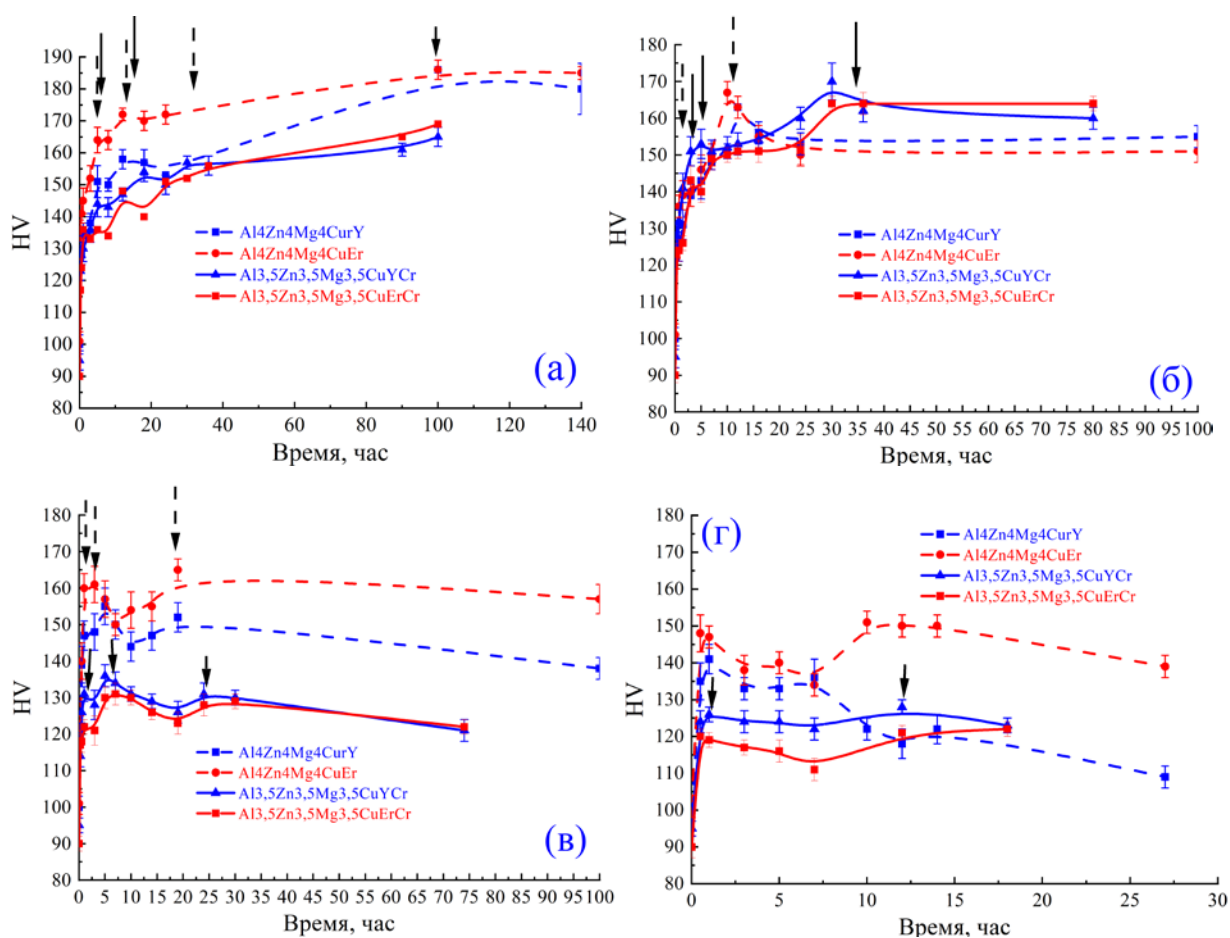
Сплав (состав (Al))	120°C			150°C			210°C			250°C		
	T	η	S	T	η	S	T	η	S	T	η	S
Al3.5Zn3.5Mg3.5Cu	11,3	-	-	11,0	-	-	10,0	-	-	9,3	-	-
Al3.5Zn3.5Mg3.5Cu	12,0	-	-	11,6	-	-	10,7	-	-	9,9	-	-
Al2.5Zn2.5Mg2.5Cu	8,8	1,6	-	8,7	1,4	0,05	8,5	-	0,8	7,2	-	1,1
Al2.5Zn2.5Mg2.5Cu	9,1	0,7	-	9,0	0,5	-	8,3	-	0,3	7,0	-	0,7

5.3.1 Одноступенчатое старение

Зависимости твердости от времени старения сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu представлены на рисунке 5.10 в сравнение с такими же зависимостями для сплавов с 4% без хрома из главы 4.

На временных зависимостях твердости при 120-180°C можно выделить 3 локальных максимума твердости (отмечены стрелками). При этом достижение максимумов закономерно сдвигается в сторону меньшего времени при увеличении температуры. Распад пересыщенного цинком, магнием и медью (Al) протекает с

образованием следующих модификаций ГП1 (зоны Гинье-Престона) $\rightarrow$ ГП2 (T'') $\rightarrow$ T' $\rightarrow$ T [162, 163]. Три локальных пика должны соответствовать выделениям ГП1 и метастабильным модификациям T'' и T' . При увеличении температуры старения до 210°C пик от ГП1 не отмечен во времени, а старение при 250°C представляет только один пик твердости, соответствующий вероятнее всего образованию T' модификации. Сравнение кинетики старения сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu и 4% без хрома выявляет несколько отличий, которые определяются различиями, сформированными в структуре на стадии гомогенизации. Согласно расчетам старение этих сплавов должно протекать примерно одинаково с образование только фазы T (таблицы 4.9 и 5.7). Однако на кинетику старения будут оказывать влияние дисперсоиды (тип, размеры, объемная доля и межчастичное расстояние), образованные в процессе распада твердого раствора при гомогенизации перед закалкой. Согласно расчетам в сплавах с 3,5% Zn/Mg/Cu должны образовываться E и L_{12} дисперсоиды, а в сплаве с 4% - только L_{12} . В дополнение для данных сплавов были применены различные режимы гомогенизации – одноступенчатый (465°C) для сплавов с 4% и двухступенчатый (470+480°C) для сплавов с 3,5%. Аналогичные отличия были отмечены в сплавах с 3% Zn/Mg/Cu (рисунок 4.17).



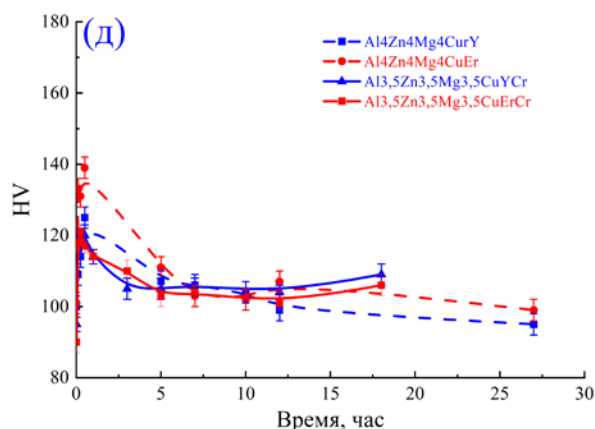
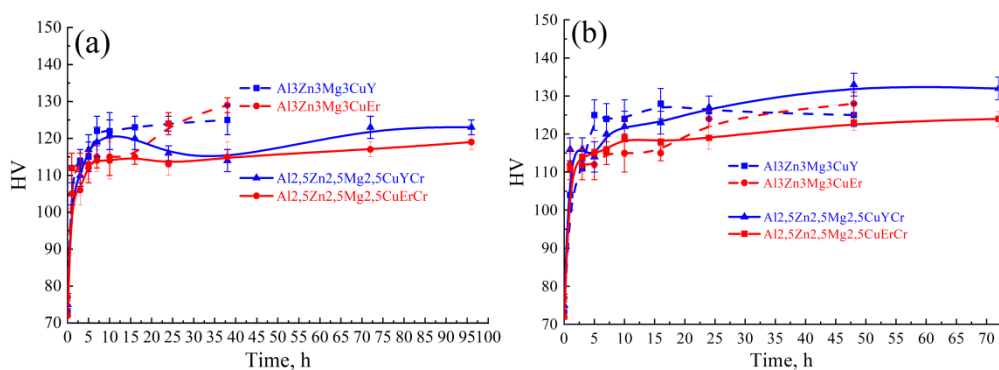


Рисунок 5.10. Зависимости твердости от времени старения сплавов с 4 и 3,5% Zn/Mg/Cu при температурах 120°C (а), 150°C (б), 180°C (в), 210°C (г) и 250°C (д)

Зависимости твердости от времени старения сплавов с 2,5% Zn/Mg/Cu представлены на рисунке 5.11 в сравнение с такими же зависимостями для сплавов с 3% без хрома из главы 4. Согласно расчетам массовая доля продуктов старения в данных сплавах примерно одинакова (таблицы 4.9 и 5.7), однако в сплавах с 3% упрочнение при старении должно протекать только за счет Т фазы, а в сплавах с 2,5% также возможно образование метастабильных модификаций фаз η и S. В результате, в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu достигается большая твёрдость, особенно после старения при температурах 180-250°C. В сплавах с меньшим содержанием Zn/Mg/Cu не удастся однозначно определить локальные максимумы твердости, связанные с образованием разных метастабильных модификаций продуктов старения, поскольку упрочнение протекает за счет разных фаз, кинетика выделения которых различна.



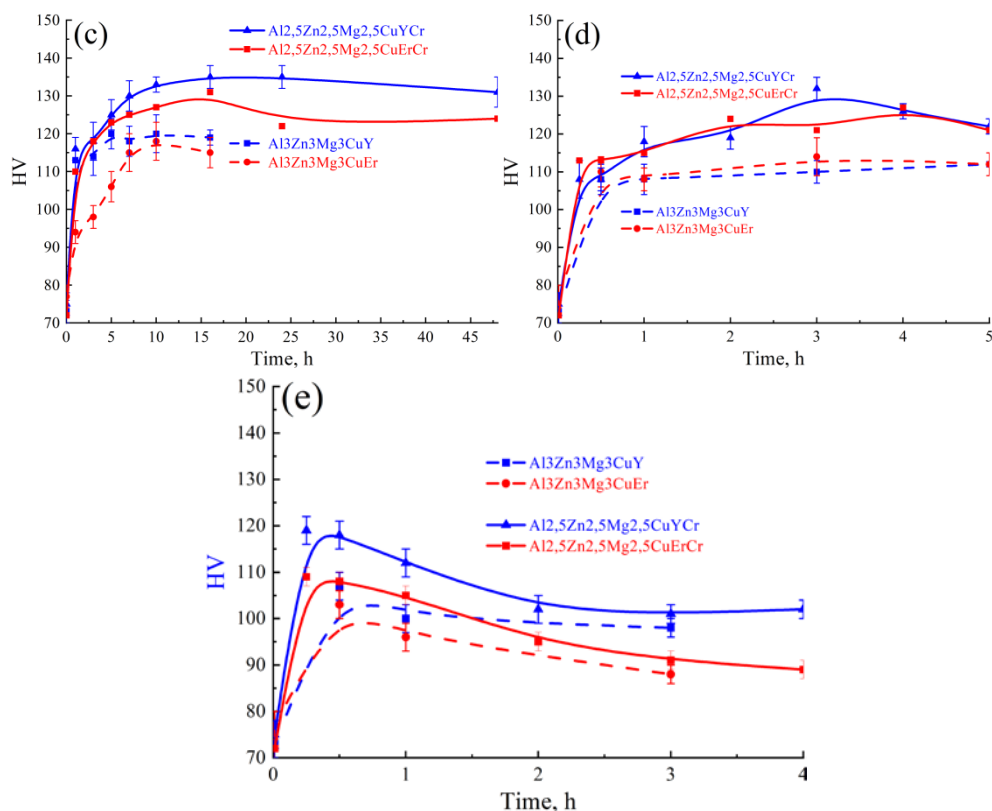


Рисунок 5.11. Зависимости твердости от времени старения сплавов с 3 и 2,5% Zn/Mg/Cu при температурах 120°C (а), 150°C (б), 180°C (с), 210°C (д) и 250°C (е)

В сплавах с 3,5 % Zn/Mg/Cu максимальное упрочнение до 160-170HV достигается после старения при 120-150 °С, а после старения при 180-210°C твердость составляет 120-130HV. Старения в данных температурных интервалах можно назвать старением на максимальную прочность (Т6: 120-150 °С, 100-30ч) и перестариванием (Т7: 180-210°C, 8-1 ч). Для сплавов же с 2,5 % Zn/Mg/Cu максимальное упрочнение при старении при мерно одинаково в диапазоне температур 150-210 °С (48-3 ч), когда твердость составляет 120-130HV, как в перестаренном состоянии более легированных композиций. В результате перед испытанием на растяжение при комнатной и повышенных температурах сплавы были состарены при максимальной температуре 210 °С в течение 1 часа (для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu) и 3 часов (для сплавов с 2,5 % Zn/Mg/Cu). Характеристики механических свойств на растяжение при комнатной и повышенной температурах и длительная 100-часовая прочность представлены в таблице 5.8.

Предел текучести при комнатной температуре сплавов с 3,5 % Zn/Mg/Cu составил 305-311 МПа при повышенном удлинении 0,6-0,7 %, в сравнение со сплавами без хрома и 4% Zn/Mg/Cu (таблица 4.10). При 200°C сплавы имеют предел текучести 233-265 МПа и удлинении 1,4-2,7%. Легирование хромом и снижение содержания Zn/Mg/Cu привело к снижению характеристик кратковременной прочности, существенному повышению

пластичности и предела длительной прочности ($\sigma_{100}^{200^{\circ}\text{C}}$), что можно проследить по результатам представленным в таблицах 4.10 и 5.8. Аналогичные результаты, но с меньшей разницей в величине свойств, получены для сплавов с 2,5% Zn/Mg/Cu в сравнение со сплавами без хрома и большим содержанием Zn/Mg/Cu [174, 176].

Таблица 5.8. Механически свойства на растяжение при 20 и 200°C и предел длительной прочности

Обозначение	Режим ТО	20°C			200°C			$\sigma_{100}^{200^{\circ}\text{C}}$, МПа
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	470°C, 3ч + 480°C, 10ч / 210°C, 1ч	311±4	337±3	0,7±0,1	233±8	258±6	2,7±0,2	137
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr		305±5	331±5	0,6±0,2	265±4	282±5	1,4±0,2	154
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	480°C, 3ч + 520°C, 6ч / 210°C, 3 ч	257±4	298±1	1,4±0,1	233±5	245±4	7±0,6	140
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr		260±1	310±5	2±0,3	215±3	228±5	5±0,5	136

5.3.2 Ретроградное старение

Для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu, которые позиционированы как литейные, проведено исследование влияния ретроградного старения на механические свойства и коррозионную стойкость после литья и закалки. Зависимости твердости от времени повторного старения при 150 °C сплавов после старения при (150 °C, 30ч + 210 °C, 1 ч) представлены на рисунке 5.12. Сплавы сначала состарены при 150 °C в течение 30 часов для достижения максимальной твердости (рисунок 5.10б), затем произведен нагрев до 210 °C с выдержкой в течение 1 часа. Вторая ступень старения направлена на коагуляцию продуктов старения на границах зерен, с целью уменьшения их доли и снижения коррозионных пар. При это продукты в теле зерна также могут расти и растворяться, поскольку их объемная доля при 210 °C ниже, чем при 150 °C (таблица 5.7). Повторное старение при 150 °C должно обеспечить довыделение растворенных продуктов старения. При этом, обычно не существенно повышаются свойства относительно второй ступени старения (210 °C). В исследованных сплавах наблюдаются существенно различные изменения после старения на второй и третий ступенях (рисунок 5.12). После первого старения при 150°C твердость обоих сплавов примерно одинакова (рисунок 5.10б) и составляет примерно 165 HV. Переход на вторую ступень старения приводит к различной степени снижения твердости: для сплава с Y твердость снижается до 114HV, а для сплава с Er – до 95HV. Такое поведение связано с разным наклоном сольвуса (Al), который существенно круче в сплаве с Er, что приводит к большему разупрочнению и последующему повторному упрочнению

после старения при 150°C. Тем же обусловлен и меньший эффект от одноступенчатого старения при 210°C в сплаве с Er в сравнении со сплавами с Y (рисунок 5.10 г). В сплаве с Y ретроградное старение показывает типичную картину применительно к данному процессу в сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu, когда старение на второй ступени приводит к снижению твердости за счет коагуляции частиц, а повторное старение не оказывает существенного влияния на твердость.

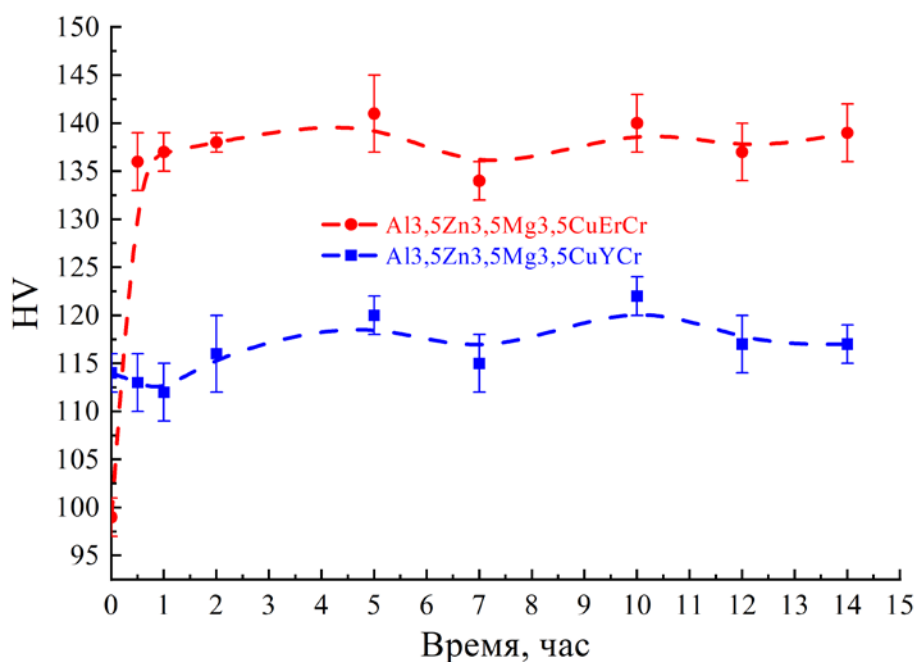


Рисунок 5.12. Зависимости твердости от времени повторного старения при 150°C сплавов после старения при (150°C, 30ч + 210°C, 1 ч).

По результатам АЗТ показано, что упрочняющая фаза, образующаяся в процессе старения, содержит (15-30)ат.%Zn, (15-21)ат.%Mg и (3-5) ат.%Cu, т.е. соответствует метастабильной модификации Т фазы. После одноступенчатого старения (210°C, 1 ч) средний размер продуктов старения составляет 20 ± 1 нм (рисунок 5.13а). Ретроградное старение (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) обеспечивает формирование выделений размера 25 ± 1 нм с объемной плотностью (рисунок 5.13б). После старения по режиму (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) были найдены отдельные частицы фазы Т толщиной около 50 нм и длиной более 100 нм (рисунок 5.13с). Данная частица вероятнее всего расположена на границе зерна, поскольку именно на рост частиц упрочняющей фазы по границам зерен и снижение их объемной доли направлено ретроградное старение.

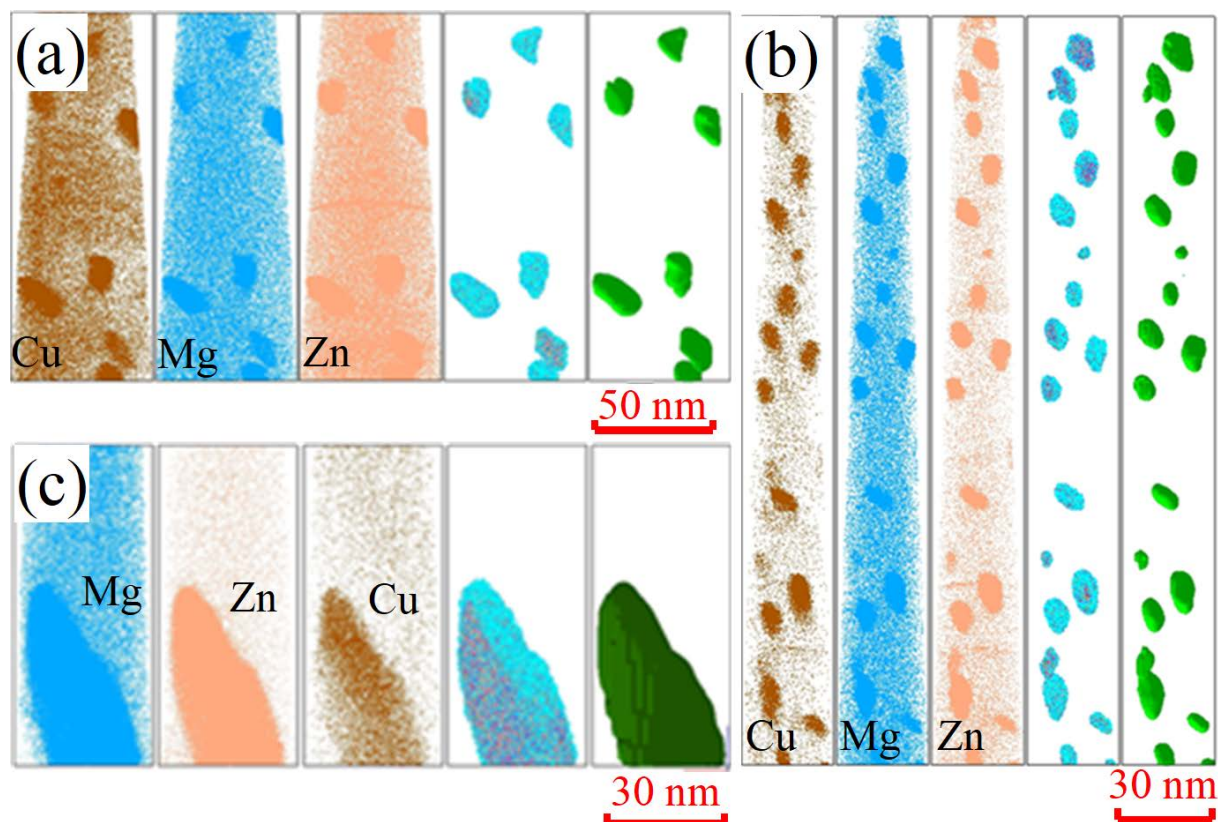
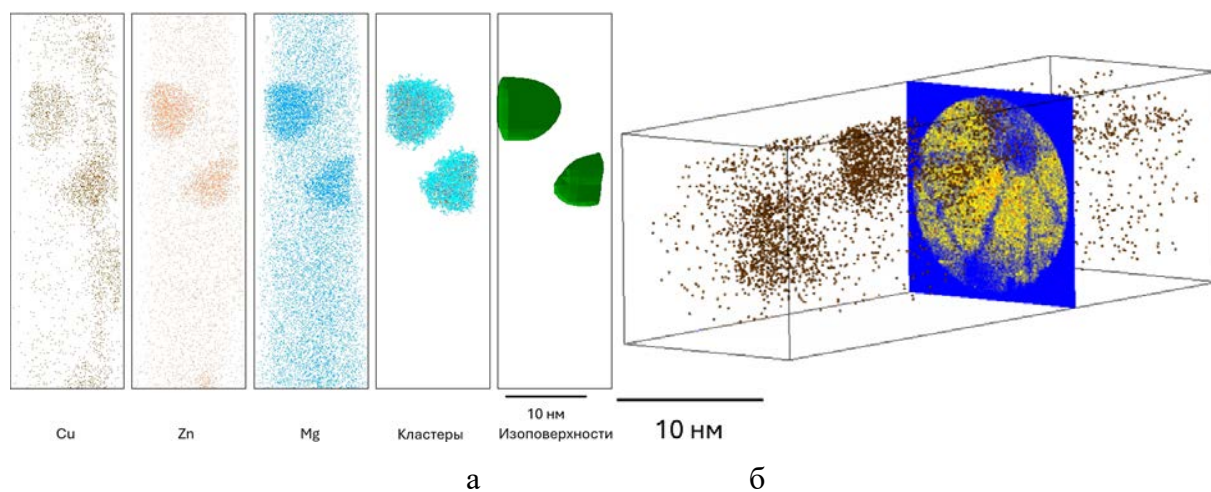


Рисунок 5.13. Карты распределения элементов между фазами в сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после старения при 210°C в течение 1 часа (а) и после ретроградного старения (150°C , 30 ч+ 210°C , 1 ч+ 150°C , 10 ч) (b,c) (АЗТ) [174]

По результатам анализа распределения атомов между продуктами старения была выявлена особенность расположения атомов меди в частицах фазы Т (рисунок 5.14). Атомы меди преимущественно располагаются вдоль оси 022 в частицах фазы Т ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$).



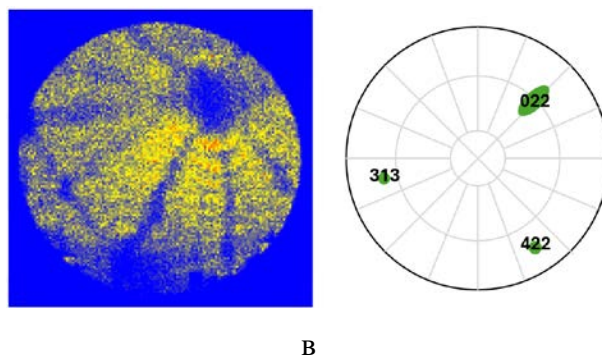
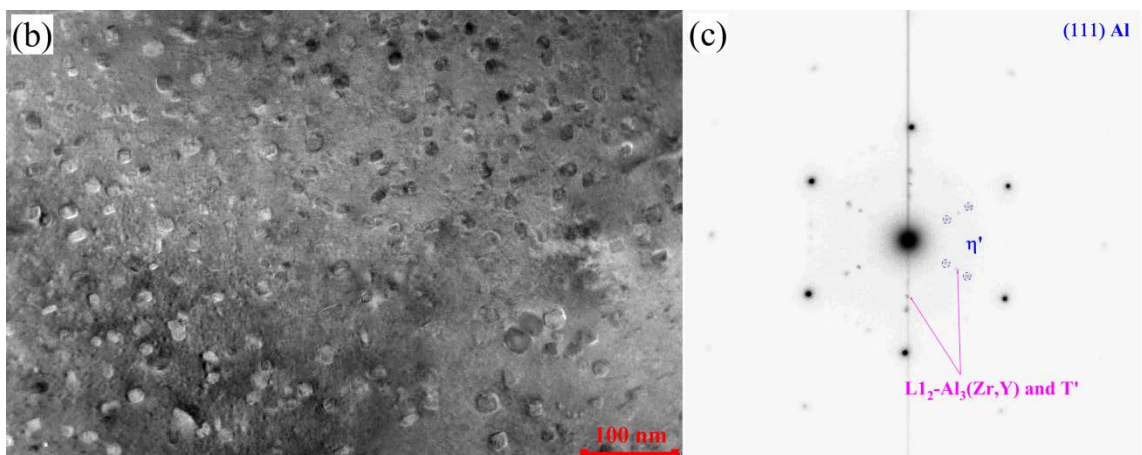
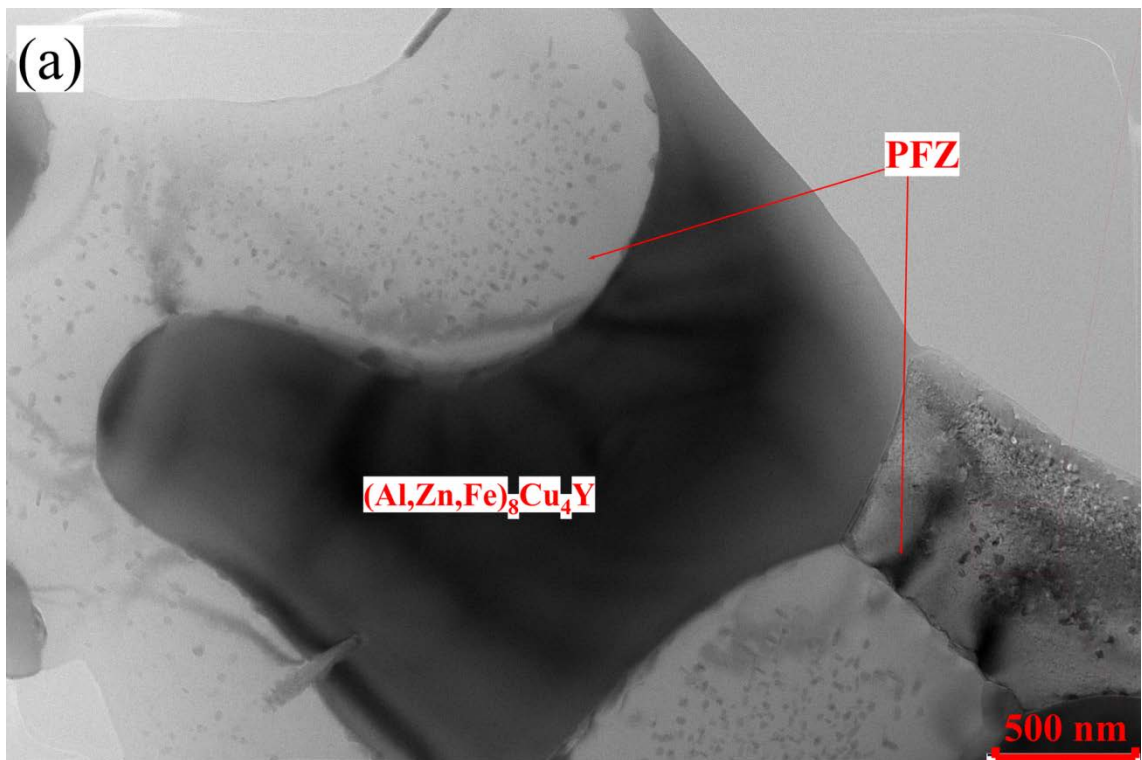


Рисунок 5.14. Карты распределения элементов между фазами в сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после старения после ретроградного старения (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч + 150°C , 10 ч) (а), профиль распределения атомов Cu вдоль одной оси (б) и идентификация стереографической плоскости повышенной плотности атомов Cu (АЗТ) [174]

На рисунках 5.15 и 5.16 представлены результаты исследования образцов сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после разных режимов старения в ПЭМ. Рисунок 5.15а иллюстрирует микроструктуру сплава при малом увеличении. На рисунке представлена частица фазы $(\text{Al,Zn,Fe})_8\text{Cu}_4\text{Y}$, состав которой определен в ПЭМ соответствует составу таких частиц, определенных в СЭМ (рисунок 5.6а). В матрице (Al) вокруг данной частицы отмечены однородно распределенные в теле зерна частицы дисперсоидов, выделения которых начинаются в матрице через зоны свободные от выделений (ЗСВ (PFZ – precipitates free zones)). ЗСВ шириной около 100-200 нм отмечены на границе зерен (Al) и на границе (Al)/ $(\text{Al,Zn,Fe})_8\text{Cu}_4\text{Y}$. Аналогичные результаты отмечены в сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ в СЭМ (рисунок 5.8в). Анализ дисперсных частиц в матрице при большем увлечении (рисунок 5.15 b-d) показывает наличие частиц примерно одинакового размера и формы около 20 нм. По результатам анализа микроэлектроникам с отдельных участков структуры в осях [111] и [100] Al обнаружены рефлексы соответствующие частицам η' (рисунок 5.15с), T' (рисунок 5.15с, f) и $L1_2$ (рисунок 5.15с). Частицы T' и $L1_2$ имеют кубическую решетку и представлены в виде сферических выделений, которые представлены в большем количестве. Частицы фазы η' имеют более вытянутую форму. На границе зерна не отмечено существенно более крупных выделений [174]. Результаты идентификации продуктов старения хорошо согласуются с работой [162].



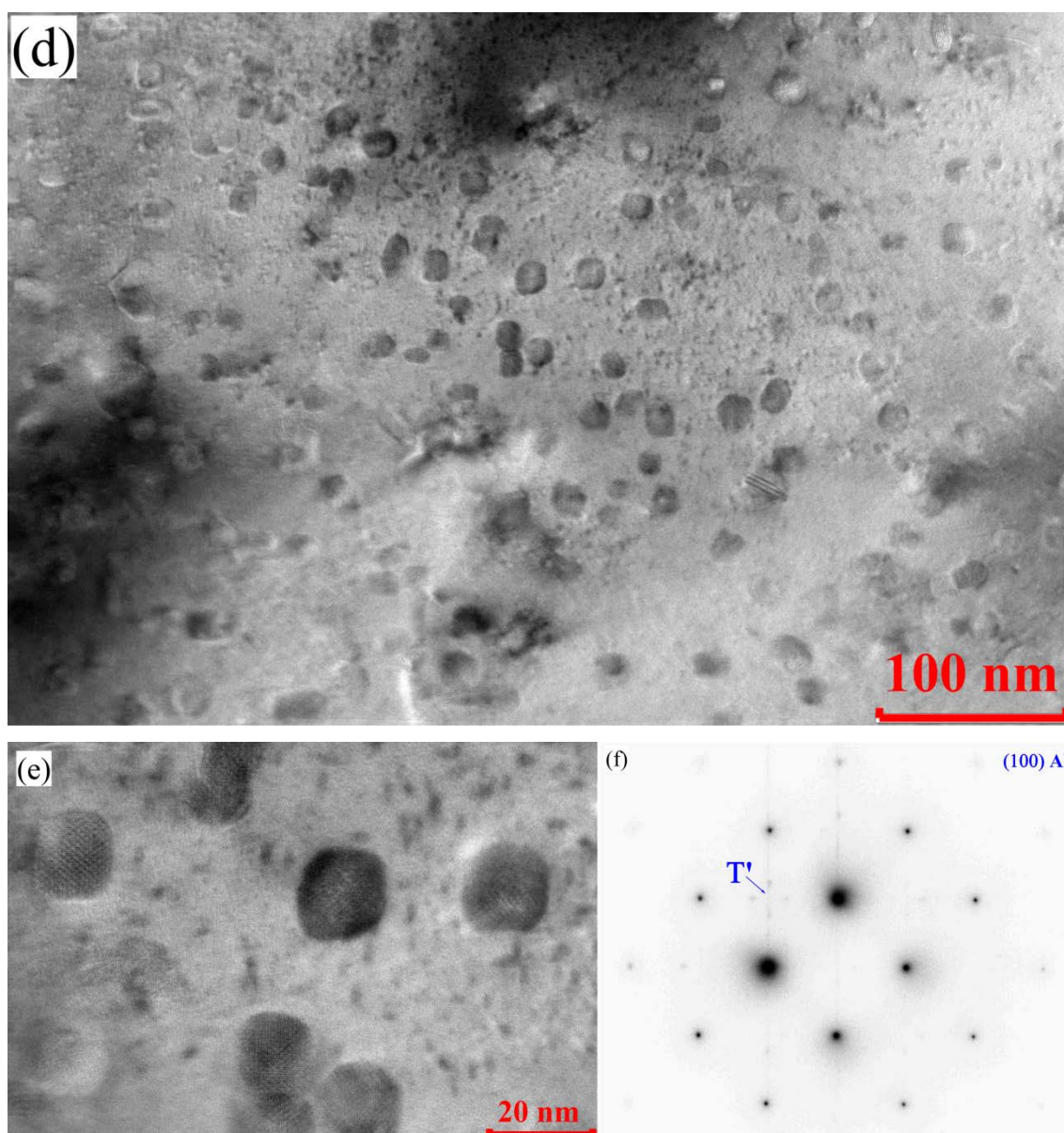
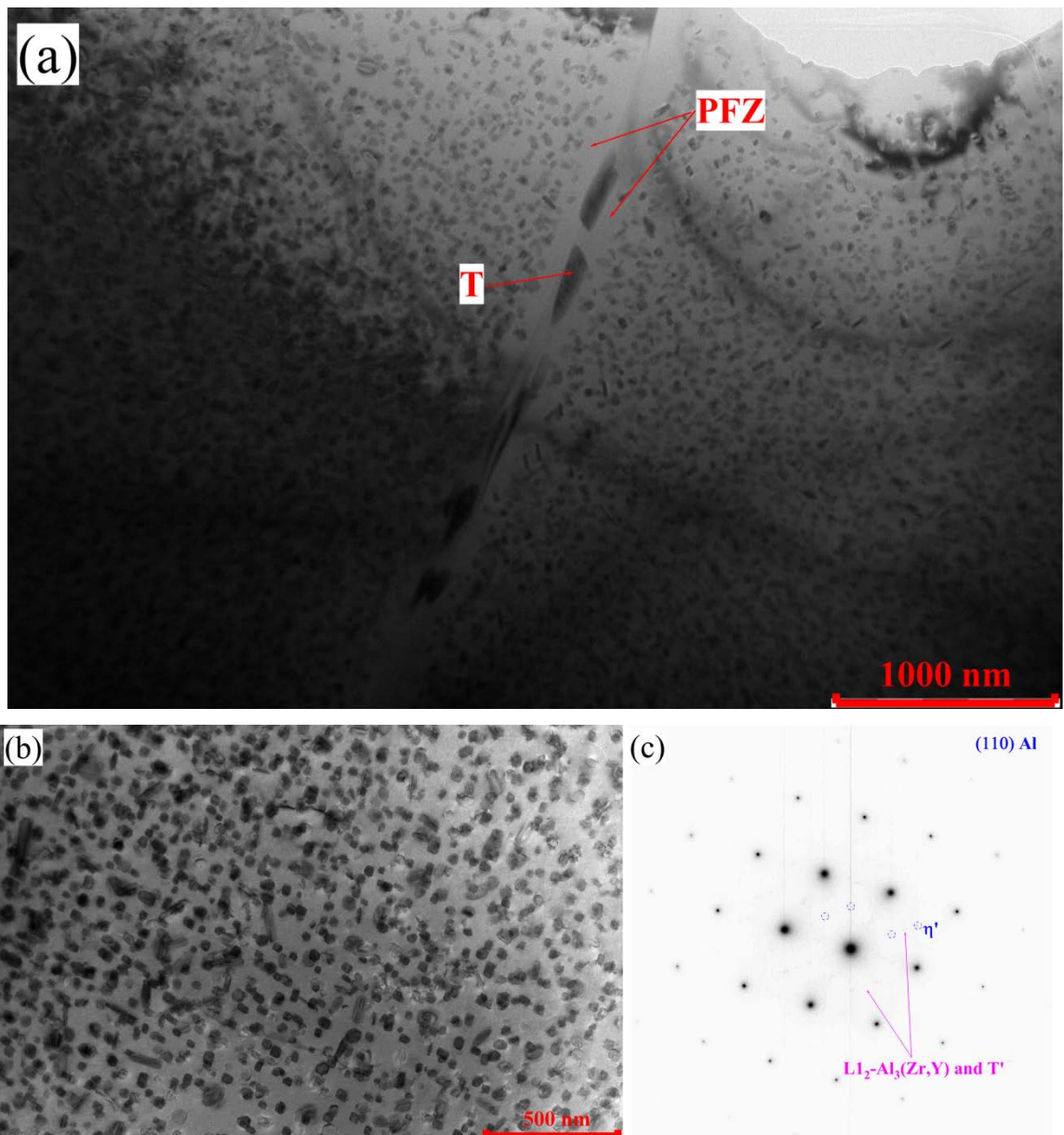


Рисунок 5.15. Микроструктура сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после старения при 210°C в течение 1 ч (ПЭМ)

В сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после ретроградного старения с первой ступенью 150°C , 30 ч, второй ступенью 210°C , 1 ч и третьей ступенью 150°C , 10 ч происходит рост продуктов старения до примерно 25-30 нм (рисунок 5.16 б-е). На границе зерна отмечено наличие крупных частиц стабильной Т фазы длиной до 300 нм (рисунок 5.16 а). Частицы $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ дисперсоидов сохраняют свой размер порядка 20 нм (рисунок 5.16 е). Результаты исследования подтверждают теорию ретроградного старения. Выделить частицы дисперсоидов, образованных хромом, на фоне основных продуктов старения с существенно большей объемной долей не удалось [174].



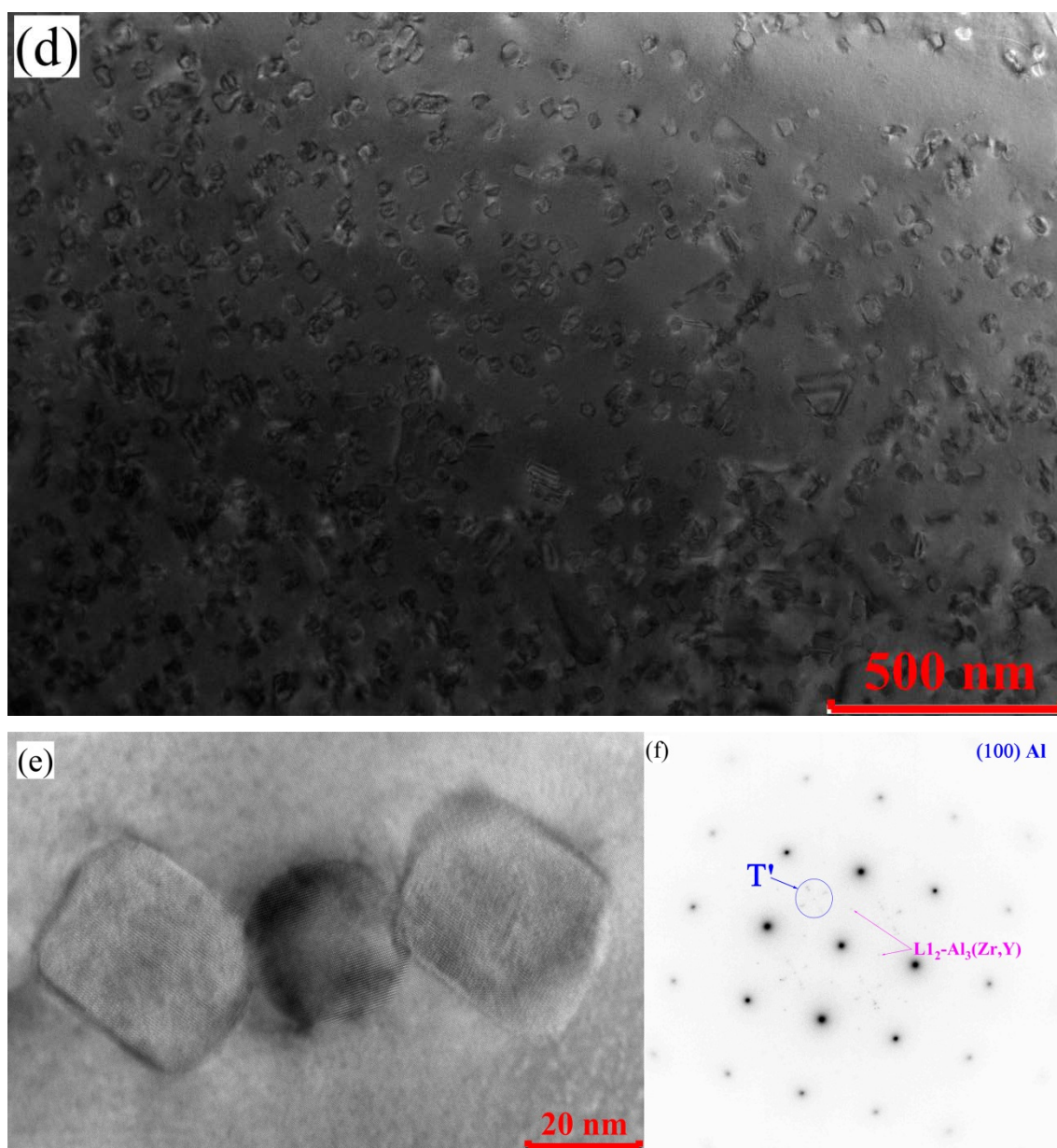


Рисунок 5.16. Микроструктура сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после ретроградного старения (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч + 150°C , 10 ч) (ПЭМ)

Результаты испытаний на растяжения по одноступенчатому режиму и после ретроградного старения представлены в таблице 5.9. Для сравнения приведены свойства стандартных литейных сплавов различных групп. Стоит сразу отметить, что образцы исследованных сплавов в изломах имели включения окисных плен, что служило причиной преждевременного разрушения, т.е. в сплавах занижены предел прочности и пластичность. К сожалению, проведенное рафинирование гексахлорэтаном оказалось недостаточным для устранения неметаллических включений. Необходимо дополнительное фильтрование расплава. Однако, несмотря на это новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не уступая после старения по определённым

режимам (150 °С, 30 ч) прочным сплавам АМ5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) (сплавы АЦ4Мг, 771.0) новые композиции имеют существенно большую прочность и, как будет показано далее (пункт 5.3.3), лучшую коррозионную стойкость. Достаточно высокий передел прочности 312-331 МПа обеспечивает ретроградное старение (150 °С, 30 ч + 210 °С, 1 ч + 150 °С, 10 ч) [174,175].

Таблица 5.9. Механические свойства на растяжение при комнатной температуре после разных режимов старения

Обозначение	Режим старения	σ_b , МПа	δ , %
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	150°C, 30 ч	350	0,2
	210°C, 1 ч	337±3	0,7±0,1
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч	337	0,1
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	150°C, 30 ч	398	0,4
	210°C, 1 ч	331±5	0,6±0,2
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч	312	0,1
АК8МЗч	ГОСТ 1583-93	215-395	1-5
АК12ММгН		196-216	0,5-0,7
АМ5		295-333	2-8
АК7Ц9		176-216	1-2
АЦ4Мг		216-265	2
771.0		220-230	1,5-3
	ASM Handbook [171]		

5.3.3 Коррозионная стойкость

Результаты испытаний на электрохимическую коррозию исследованных литейных сплавов в закалённом и состаренном состоянии представлены на рисунке 5.17 и в таблице 5.10. В целом, стоит отметить, что сплавы со сниженным до 3,5 % содержанием Zn/Mg/Cu и добавкой хрома имеют большую коррозионную стойкость чем, сплавы с 4 % Zn/Mg/Cu (глава 4) и промышленные сплавы 7475 и АЦ4Мг.

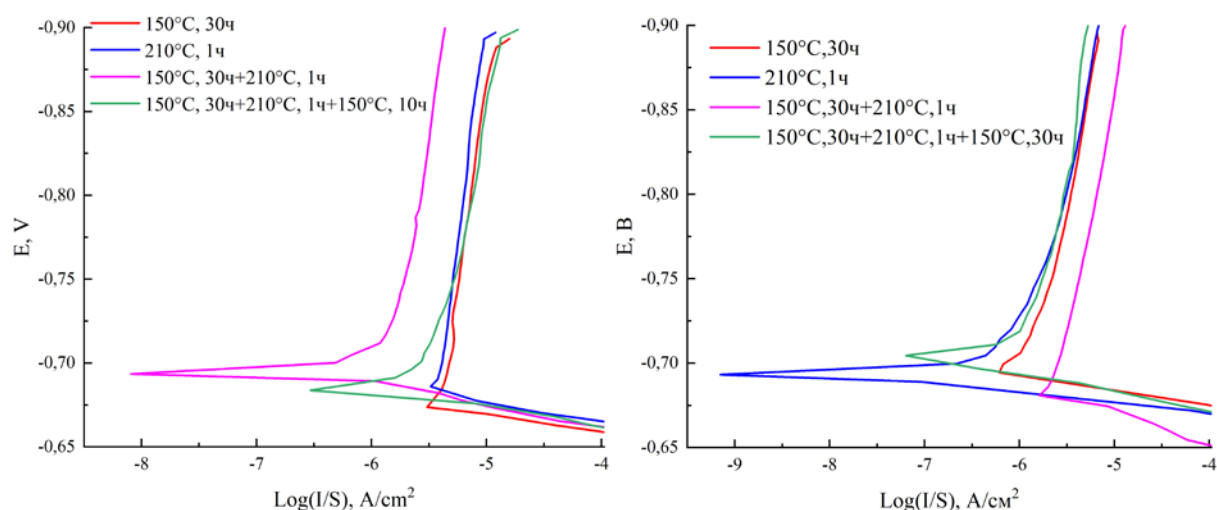


Рисунок 5.17. Зависимости потенциала от логарифма плотности тока коррозии для сплавов Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr (а) и Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr (б) после старения по разным режимам

Согласно данным обсчета зависимостей потенциала от логарифма плотности тока, собранным в таблице 5.10, ретроградное старение (трехступенчатый режим старения) приводит к повышению потенциала и уменьшению тока коррозии в сплавах Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr и Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr. То есть новые композиции после ретроградного старения демонстрируют повышенную коррозионную стойкость

Таблица 5.10. Значения электрохимического потенциала и тока коррозии

Сплав	Режим старения	E _{кор} , В	I _{кор} , мкА/см ²
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY	180°C, 3 ч	-0,73	6,2
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr	180°C, 3 ч	-0,76	4,9
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuYCr	150°C, 30 ч	-0,6745	3,8
	210°C, 1 ч	-0,6859	4,1
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч	-0,693	1,6
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч	-0,6838	2,5
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuErCr	150°C, 30 ч	-0,6941	1,5
	210°C, 1 ч	-0,6926	1,2
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч	-0,6813	2,5
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч	-0,7045	1,0
7475	120°C, 10 ч	-0,752	2,9
АЦ4Мг	120°C, 10 ч	-0,871	6,3

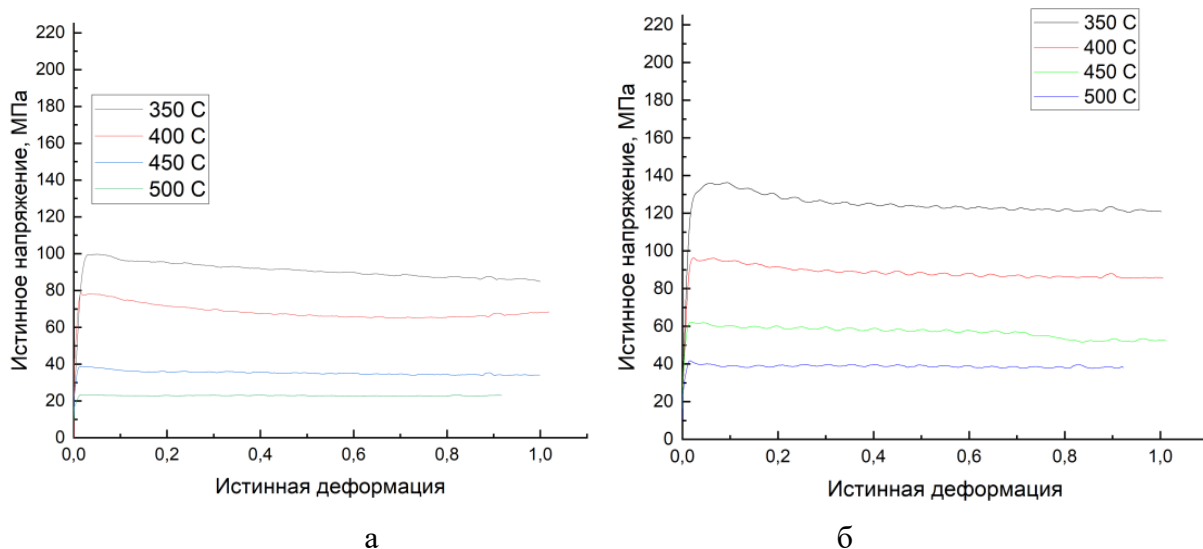
В сплаве с Y после трехступенчатого старения ток коррозии составил 2,5 мкА/см², однако еще меньший ток и больший потенциал обеспечивает двухступенчатое старение

(150 °С, 30 ч+ 210 °С, 1 ч). Данная особенность говорит о том, что повторенное старение приводит к довыделению упрочняющей фазы на границах зерен и приводит к снижению коррозионной стойкости.

Ретроградное старение сплава с Er обеспечивает минимальную плотность тока 1 мкА/см² при наибольшем потенциале -0,7045 (таблица 5.10). Близкий уровень коррозионной стойкости достигнут в перестаренном при 210 °С в течение 1 часа состоянии [175].

5.4 Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке

Кривые текучести деформируемых сплавов Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuYCr и Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuErCr, построенные по результатам испытаний на сжатие в зависимости от температуры испытания и скорости деформации приведены на рисунках 5.18-5.19. По данным результатам видно, что уровень напряжения течения оптимизированных композиций слабо отличается от сплавов без хрома с большим содержанием Zn/Mg/Cu (рисунки 4.20 и 4.21). Напряжение течения увеличивается с 20-10 МПа до 90-200 МПа в зависимости от температуры с увеличением скорости от 0,01 до 10 с⁻¹. Ввиду большой легированности алюминиевого твердого раствора происходит существенное деформационное упрочнение при увеличении скорости деформации.



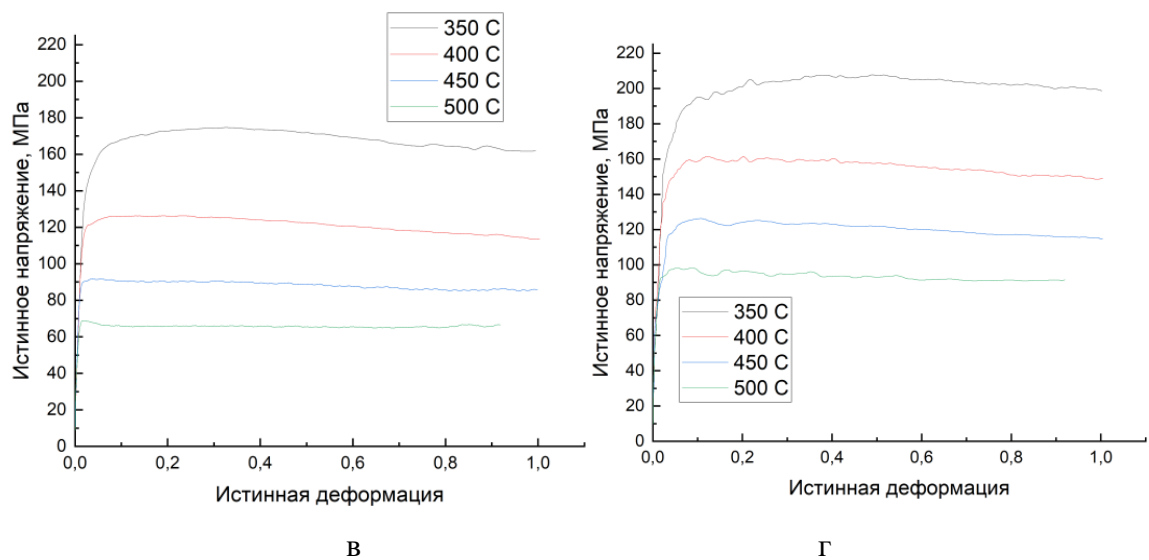


Рисунок 5.18. Кривые текучести сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ при разных температурах деформации и скоростях: 0,01 (а), 0,1 (б), 1 (в) и 10 (г) s^{-1}

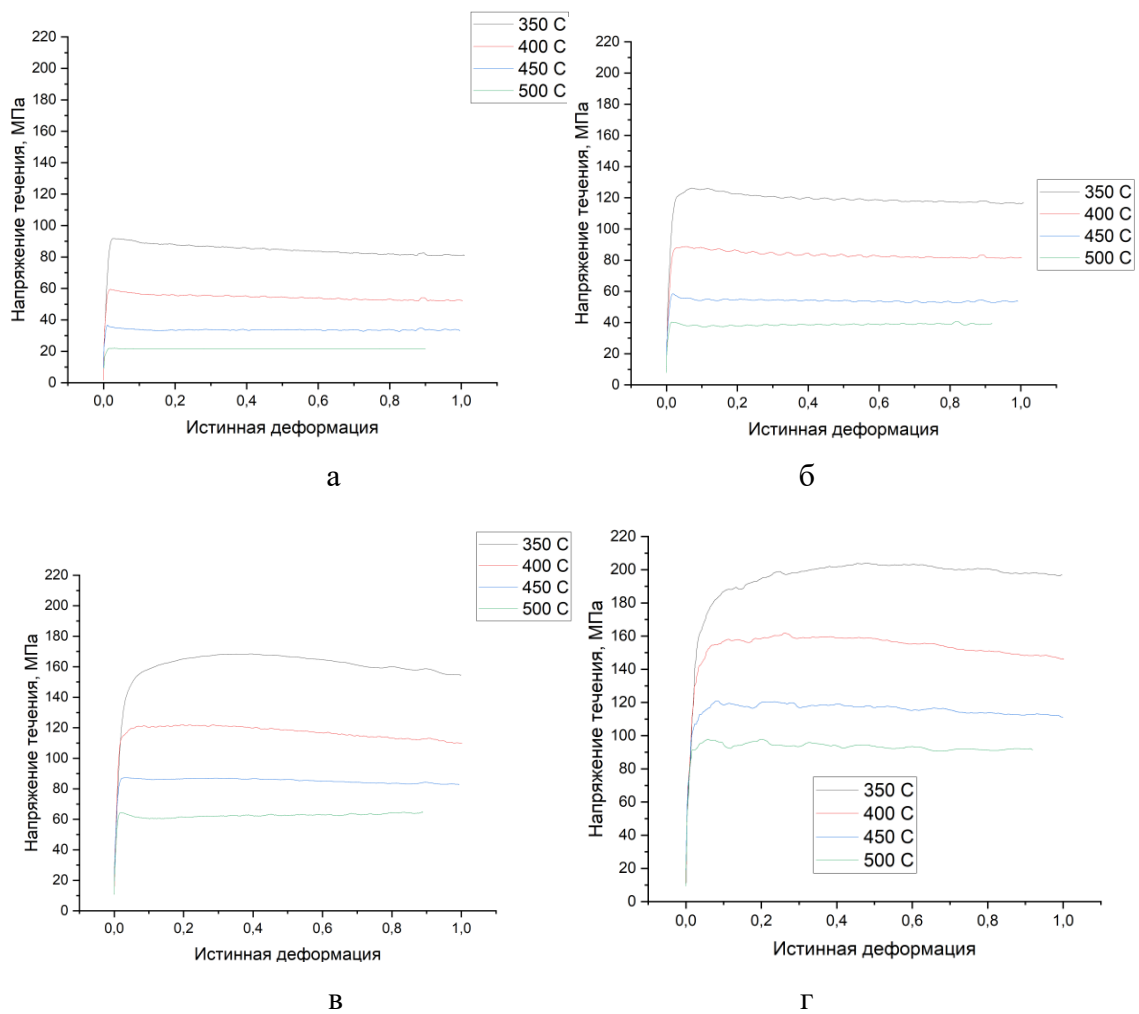


Рисунок 5.19. Кривые текучести сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ при разных температурах деформации и скоростях: 0,01 (а), 0,1 (б), 1 (в) и 10 (г) s^{-1}

Карты деформации при разных степенях деформации приведены на рисунке 5.20. Оптимальными условиями пластической деформации будут участки соответствующие $\xi > 0$ с максимальными значениями критерия способности материала рассеивать энергию деформации. При низких температурах и высоких скоростях деформации для исследованных сплавов отмечены участки с отрицательными значениями ξ . Участки с отрицательным ξ покрывают малую долю температурно-скоростного диапазона для сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ в сравнение со сплавом без хрома $\text{Al}_{3}\text{Zn}_{3}\text{Mg}_{3}\text{CuY}$ (рисунок 4.23). Максимальная эффективность рассеяния энергии для сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ отмечена при температурах выше 400°C при всех скоростях деформации. При снижении скорости деформации ниже 1 c^{-1} возможна стабильная деформация во всем температурном диапазоне. С увеличением накопленной деформации температурный диапазон сдвигается в область более высоких температур и больших скоростей. Сплав $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (рисунок 5.16) отличается наилучшим деформационным поведением во всем исследованном температурно-скоростном диапазоне.

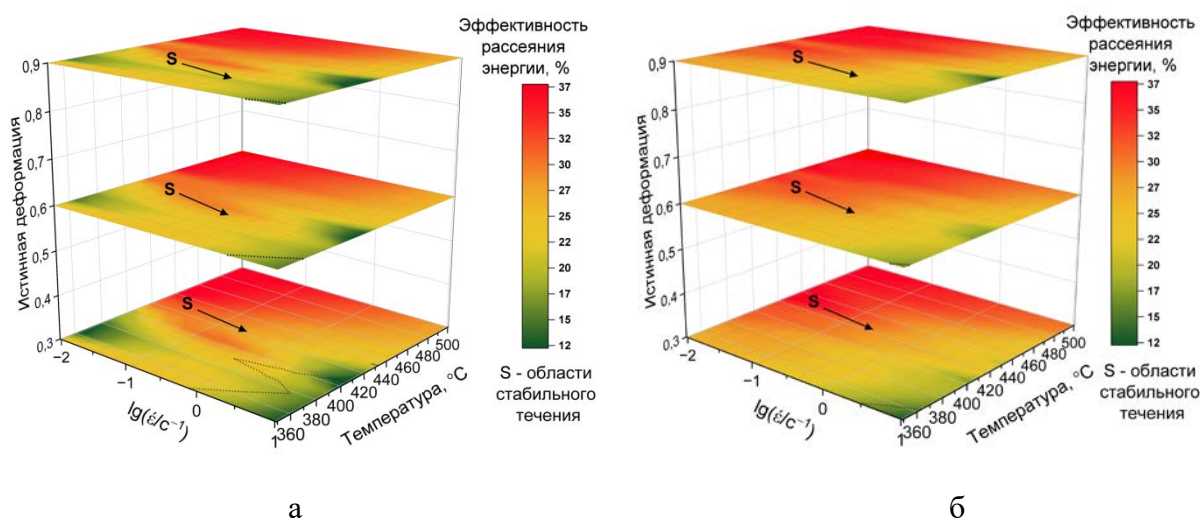


Рисунок 5.20. Карты деформации для сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (а) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (б)

Эволюция зеренной структуры на примере сплава после сжатия при разных температурах с разными скоростями представлена на рисунках 5.21. Структура обоих сплавов, так же как и ранее исследованных сплавов с 3 %Zn/Mg/Cu (рисунки 4.24, 4.25), представлена в основном нерекристаллизованными зернами, что подтверждает основной механизм разупрочнения – динамический возврат (полигонизация).

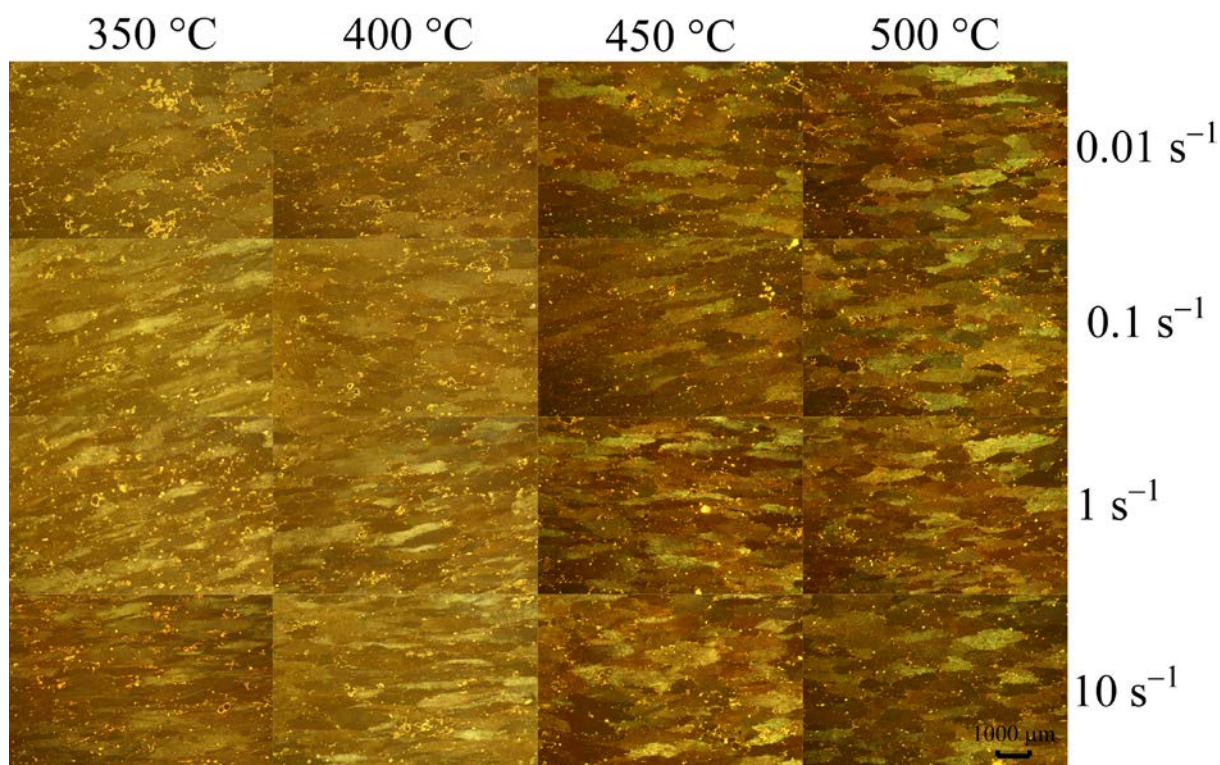


Рисунок 5.21. Зеренная структура сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ после сжатия при разных температурах с разными скоростями (ОМ)

5.5 Структура и свойства после термомеханической обработки

5.5.1 Рекристаллизационное поведение

Для сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ так же как и для $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (глава 4) выбрана температура горячей прокатки 500°C . Прокатку сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ осуществили по тому же режиму: $20 \rightarrow 5$ мм при 500°C и $5 \rightarrow 1$ мм при комнатной температуре.

Структура исследованных сплавов представлена алюминиевым твердым раствором, упрочненным наноразмерными дисперсоидами, и эвтектическими частицами микронного размера. Отжиг холоднодеформированных листов активирует процессы возврата, полонизации и рекристаллизации при увеличении температуры. При этом наноразмерные дисперсоиды являются эффективными стопорами дислокаций и границ зерен, а эвтектические частицы эффективными центрами зарождения новых рекристаллизованных зерен. Наличие в структуре сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$, $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ хромистых дисперсоидов в дополнение к $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ или $\text{Al}_3(\text{Y}, \text{Zr})$

приводит к большему деформационному наклепу – твердость в деформированном состоянии выше примерно на 10 HV (рисунок 5.22). Отжиг до 100 °С приводит к слабому снижению твердости с одинаковой скоростью для всех сплавов, связанному с возвратом. Увеличение температуры отжига до 200 °С приводит к более резкому снижению твердости в более нагартованных сплавах с хромом, связанному с началом полигонизации. При этом твердость сплавов с хромом остается все еще большей. Дальнейшее повышение температуры отжига до 300 °С снижает скорость разупрочнения в сплавах с хромом, а структура сохраняется нерекристаллизованной. В данном случае твердость снижается за счет полигонизации, которая протекает медленнее в сплавах с хромом за счет дисперсоидов E ($\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$) [176].

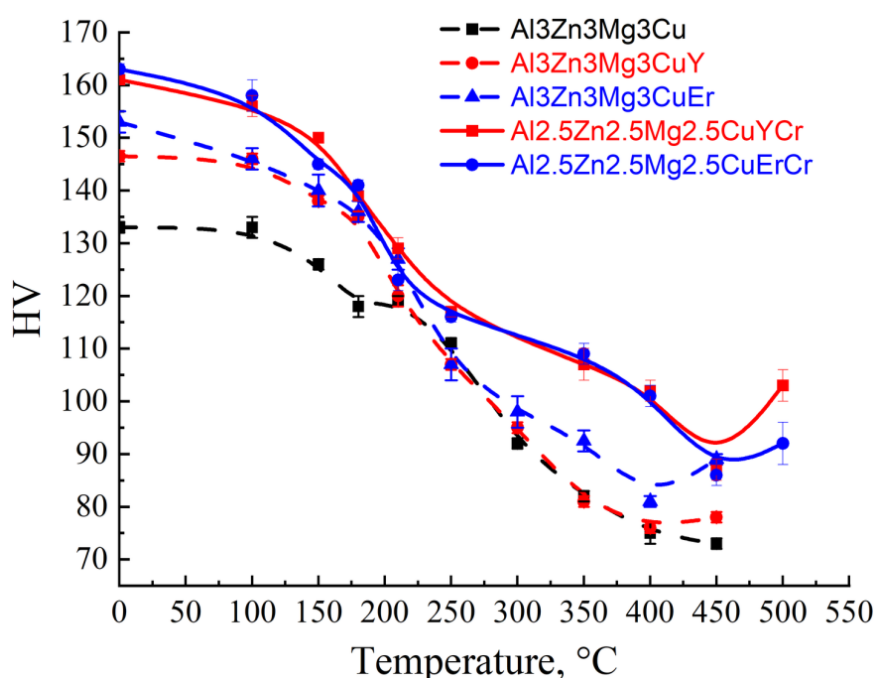


Рисунок 5.22. Зависимости твердости HV от температуры одночасового отжига листов

Первые рекристаллизованные зерна в сплавах выявлены после 1 часа отжига при 350 °С (рисунок 5.23а, б). При этом доля рекристаллизованного объема составляет всего 2,5-5 %, в то время как в сплавах без хрома доля рекристаллизованного объема 22-31 % (рисунок 5.23 в,г). В результате хромистые дисперсоиды обеспечивают существенно большую твердость после часового отжига при 350-400°С (105-110HV против 80-95HV) даже при условии меньшего количества основных твердорастворных упрочнителей в сплаве на 1,5 %.

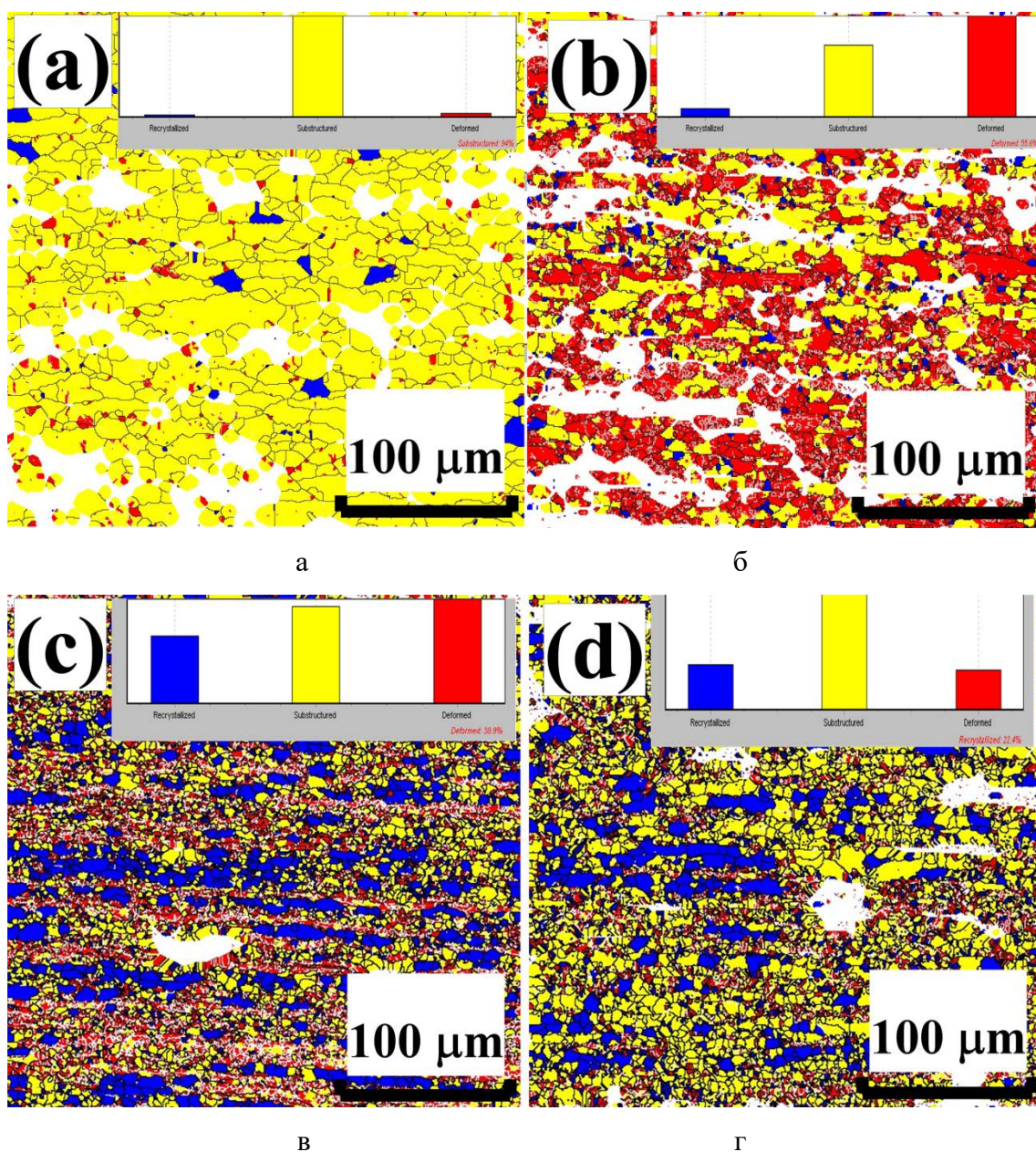


Рисунок 5.23. Зеренная структура листов после одночасового отжига при 350°C листов сплавов Al_{2,5}Zn_{2,5}Mg_{2,5}CuYCr (а), Al_{2,5}Zn_{2,5}Mg_{2,5}CuErCr (б), Al₃Zn₃Mg₃CuY (в) и Al₃Zn₃Mg₃CuEr (г) (СЭМ-EBSD) [176]

Рост твердости при увеличении температуры в интервале 400-500°C обусловлен упрочнением за счет естественного старения. Данные температуры позволяют сформировать пересыщенный твердый раствор, который фиксируется в тонких 1 мм листах при охлаждении на воздухе после отжига. При этом закономерно повышается эффект упрочнения при увеличении температуры отжига. В данном случае интервал между отжигом и измерением твердости составляет несколько минут. Отдельно проведенный эксперимент показывает высокую эффективность естественного старения после 1 недели. После 1 часа отжига при 500°C и 1 недели естественного старения

твёрдость листов выросла до 131-135HV, а после 5 минут естественного старения твёрдость составляет 95-105HV. Аналогичное недельное естественное старение после 15 минут отжига при 520°C приводит к росту твёрдости до 135-140HV. Отжиг при 520°C в течение 15 минут приводит к формированию однородной рекристаллизованной структуры с размером зерна 10-15 мкм (рисунок 5.24).

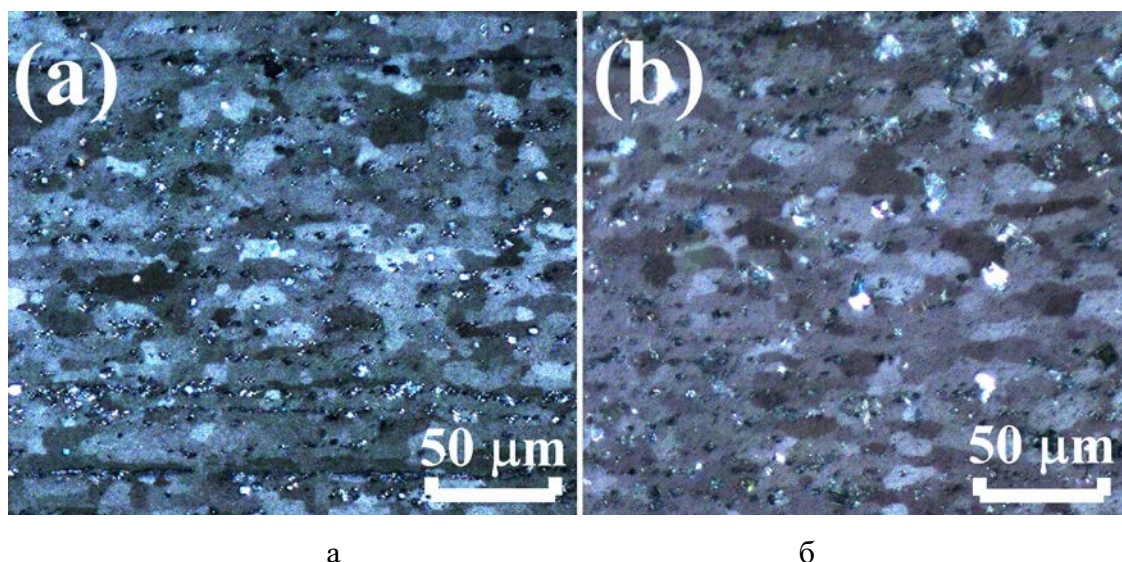


Рисунок 5.24. Зеренная структура листов после 15 минут отжига при 520°C листов сплавов Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuYCr (a) и Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuErCr (б) [176]

5.5.2 Одноступенчатое старение листов после рекристаллизационного отжига и закалки

После рекристаллизационного отжига и закалки листы сплавов старили при температурах 120-210 °C в течение разного времени. Зависимости твёрдости от времени старения представлены на рисунке 5.25 в сравнение с такими же зависимостями для сплавов без хрома. Существенных отличий от старения этих же сплавов до деформации не наблюдается. Примерно одинаковое упрочнение, только за разное время, достигается при всех температурах. Твёрдость сплавов в рекристаллизованном, закалённом и состаренном состояниях составляет 120-140HV.

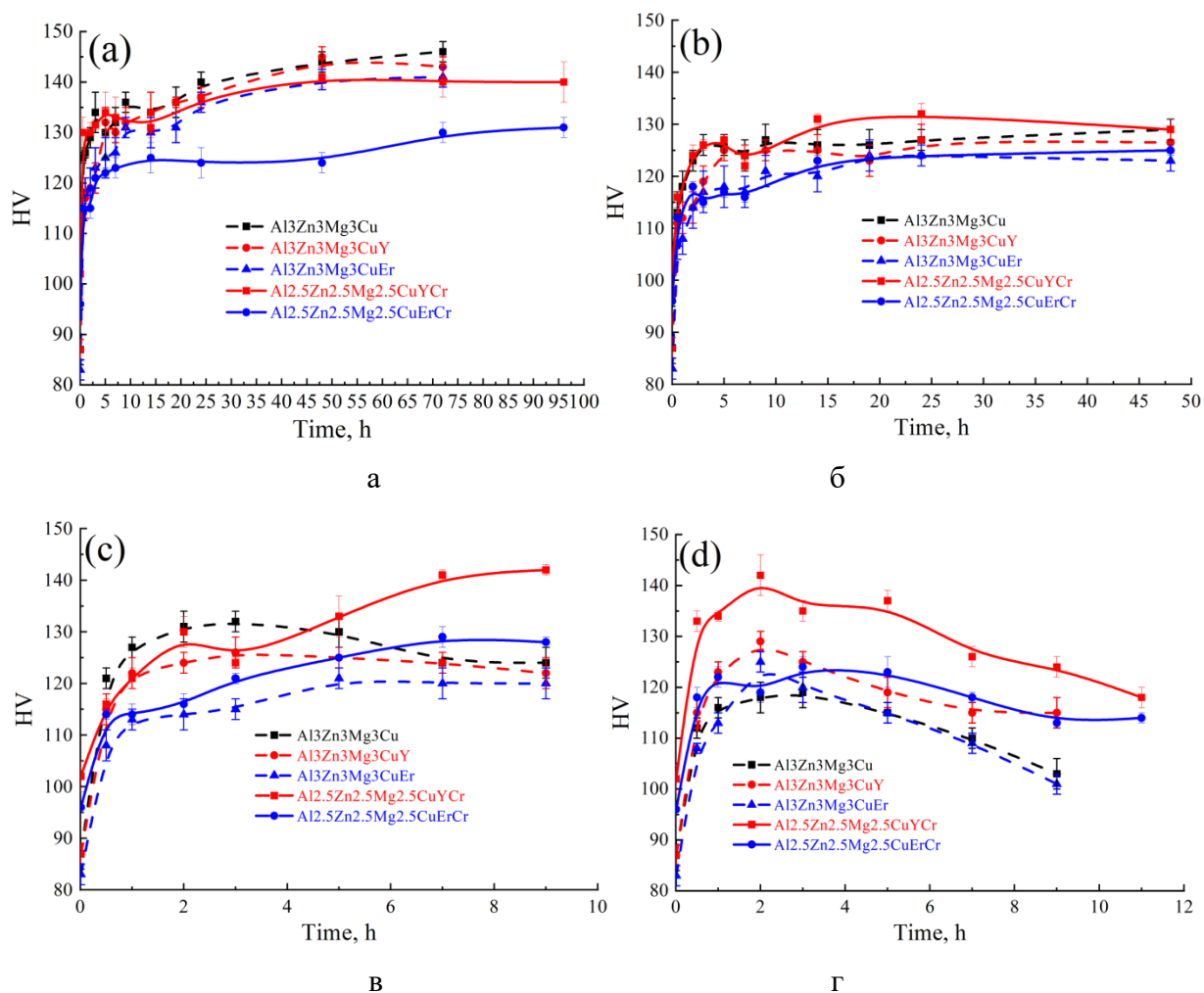


Рисунок 5.25. Зависимости твердости HV от времени старения листов при температурах 120°C (а), 150°C (б), 180°C (в), 210°C (г) после закалки с 520°C с выдержкой 15 минут [176]

Свойства деформируемых сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ после прокатки и низкотемпературного отжига и прокатки, закалки и старения приведены в таблице 5.11. Для сравнения свойства сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ приведены в таблице 4.13. Предел текучести сплавов без хрома после прокатки, закалки и старения при 120-210 °C составляет 291-345 МПа при пластичности 10,3-14,8% (таблица 4.13). Менее легированные сплавы с хромом $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ после той же обработки имеют предел текучести 280-312 МПа при удлинении 9-16% (таблица 5.11). Максимальную пластичность (16-17%) и прочность ($\sigma_b = 454-470$ МПа) обеспечивает естественное старение. В дополнение листы сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ отожжены после прокатки при 150-210°C в течение 3 часов. После низкотемпературного

отжига пластичность составила 2,9-4% при высоких прочностных характеристиках ($\sigma_{0,2} = 320-405$ МПа, $\sigma_B = 361-452$ МПа).

Для сравнения в таблице 5.11 представлены свойства промышленных листов сплавов различных групп по ГОСТ 21631-2019 и ASM Handbook [171]. Новые композиции имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналий по пределу прочности, а дюраль по литейным свойствам (свариваемости) и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают) [176]. Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства (свариваемость).

Таблица 5.11. Механические свойства на растяжение после прокатки и отжига и прокатки, закалки и старения

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr			
деформированное	445±10	476±4	3,2±1,0
150°C, 3 ч	393±5	435±5	2,9±0,5
180°C, 3 ч	345±3	391±2	3,0±0,2
210°C, 3 ч	320±4	361±6	3,5±0,4
520°C, 15 мин/ест. старение	300±1	470±10	17±2
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	302±1	437±4	12±2
520°C, 15 мин/150°C, 24 ч	295±1	440±5	16±2
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	280±2	422±3	14±0,2
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	300±3	406±5	9±0,3
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr			
деформированное	467±10	490±10	3,4±0,8
150°C, 3 ч	405±10	452±5	4,0±1,0
180°C, 3 ч	354±8	411±6	3,9±0,8
210°C, 3 ч	322±4	365±6	3,5±1,0
520°C, 15 мин/ест. старение	280±5	454±4	16±1
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	312±2	446±1	15±0,3
520°C, 15 мин/150°C, 24 ч	292±2	439±4	16,2±0,2
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	293±2	420±0	14±1,0
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	299±3	414±3	12,3±0,5
Листы промышленных сплавов (ГОСТ 21631-2019)			
1580 (Al-Mg-Sc)	260-310	360-400	10-15
Д16 (Al-Cu-Mg)	230-360	365-475	8-13
1915 (Al-4Zn-1.6-Mg-Cr-Mn-Zr)	165-195	265-315	10
В95А (Al-Zn-Mg-Cu)	400-410	480-490	6-7
Промышленные сплавы (ASM Handbook) [171]			
7475 (Al-6Zn-2Mg-0.2Cr-Cu)	495	550	12
7039 (Al-4Zn-2.8Mg-Mn)	330-400	380-450	13-14
7005 (Al-4.6Zn-1.4Mg-Cr-Zr-Ti)	262-303	324-345	10

5.5.3 Ретроградное старение листов и коррозионная стойкость

Для деформируемых сплавов с 2,5 % Zn/Mg/Cu проведено исследование влияния двух режимов ретроградного старения на механические свойства и коррозионную стойкость после литья и закалки, прокатки, рекристаллизации с закалкой. Зависимости твердости от времени повторного старения при 120 °С и 180 °С сплавов после старения при (120°С, 72 ч + 210 °С, 2 ч) и (180°С, 10 ч + 210°С, 2 ч) представлены на рисунке 5.26. Сплавы сначала состарены при 120°С в течение 72 часов и 180 °С в течение 10 часов для достижения максимальной твердости (рисунок 5.25а, в), затем произведен нагрев до 210°С с выдержкой в течение 2 часов. Вторая ступень старения направлена на коагуляцию продуктов старения на границах зерен, с целью уменьшения их доли и снижения коррозионных пар. При это продукты в теле зерна также могут расти и растворяться, поскольку их объемная доля при 210°С ниже, чем при 150°С (таблица 5.7). Стоит отметить, что в упрочнении при старении при 120°С и 180°С участвует фаза η (0,7-1,6% и 0,3-0,7%) в дополнение к фазе Т. При старении при 210°С фазы η присутствовать не должно (таблица 5.7). Иными словами, после старения на второй ступени фаза η должна раствориться и выделиться при повторном старении при 120°С и 180°С. Повторное старение при 120°С (рисунок 5.26 а) приводит к существенному росту твердости как раз по этой причине. Повторное старение при 180°С (рисунок 5.26 б) ввиду меньших изменений в доле продуктов старения не приводит существенным изменениям твердости, особенно в сплаве $\text{Al}_{2,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{2,5}\text{CuErCr}$, в котором при 180°С должно образоваться всего 0,3% η и 0,04%S фаз в сравнение со сплавов с Y – 0,7% η и 0,5%S фаз.

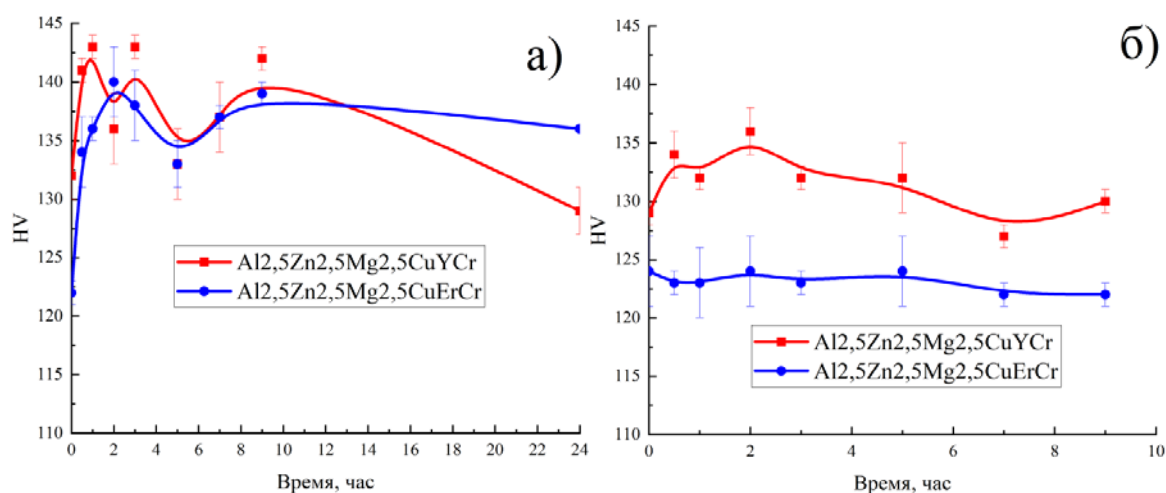


Рисунок 5.26. Зависимости твердости от времени повторного старения при 120°С (а) и 180°С (б) сплавов после старения при (120°С, 72 ч + 210°С, 2 ч) (а) и (180°С, 10 ч + 210°С, 2 ч) (б)

По результатам испытаний на растяжение сплавы демонстрируют высокий предел текучести (294-327 МПа) и предел прочности (415-440 МПа), равные или большие, чем после одноступенчатого старения (таблица 5.12).

Таблица 5.12. Механические свойства на растяжение после прокатки, закалки и старения

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr			
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	302±1	437±4	12±2
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	280±2	422±3	14±0,2
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	300±3	406±5	9±0,3
520°C / 120°C, 72ч+210°C, 2ч+120°C, 10ч	327±7	439±7	7±2
520°C / 180°C, 10ч+210°C, 2ч+180°C, 3ч	315±4	440±2	10,5±0,4
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr			
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	312±2	446±1	15±0,3
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	293±2	420±0	14±1,0
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	299±3	414±3	12,3±0,5
520°C / 120°C, 72ч+210°C, 2ч+120°C, 10ч	319±2	431±3	8,5±2,5
520°C / 180°C, 10ч+210°C, 2ч+180°C, 3ч	294±4	415±3	10±1,5

Результаты испытаний на электрохимическую коррозию исследованных деформируемых сплавов в закалённом и состаренном состоянии представлены на рисунке 5.27 и в таблице 5.13. Сплавы со сниженным до 2,5% содержанием Zn/Mg/Cu и добавкой хрома имеют несколько лучшую коррозионную стойкость чем, сплавы с 3% Zn/Mg/Cu и существенно более высокую стойкость после высокотемпературного и ретроградного старения, чем старения промышленные сплавы 7475 и АЦ4Мг (таблица 5.13).

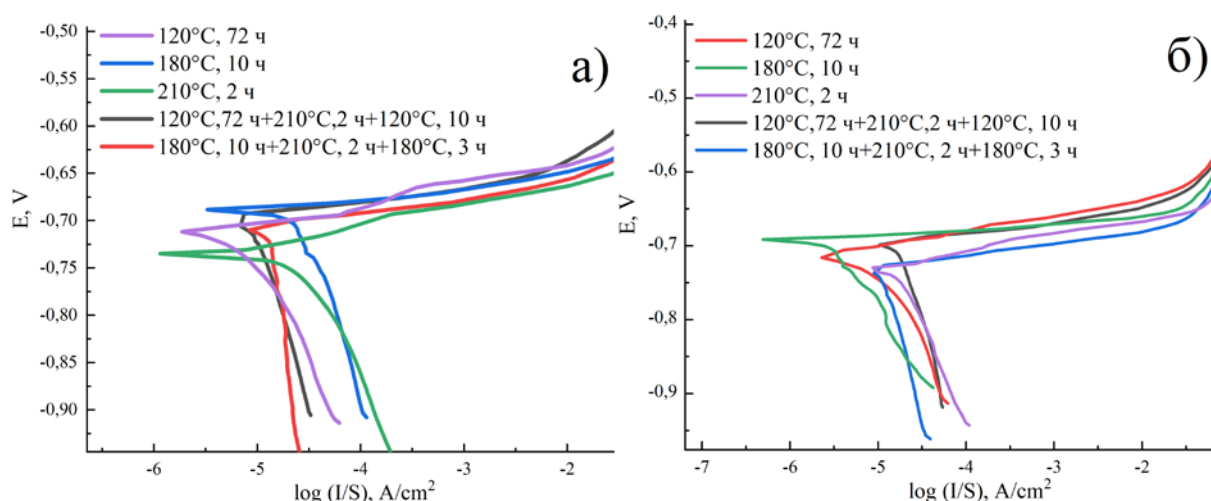


Рисунок 5.27. Зависимости потенциала от логарифма плотности тока коррозии для сплавов Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr (а) и Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr (б) после старения по разным режимам

Общие закономерности можно выявить во влиянии температуры старения на коррозионную стойкость. Повышение температуры старения снижает ток коррозии, за счет того, что снижается плотность выделения продуктов старения, особенно на границах зерен и дендритных ячеек. Повышение температуры старения повышает термодинамический стимул выделения продуктов старения в теле зерна и уменьшает их объемную долю. Ретроградное старение с высокой температурой первой ступени (180°C) обеспечивает наименьший ток коррозии (0,11-0,14 мкА/см²) и в совокупности с высокими прочностями свойствами ($\sigma_{0,2}$ = 294-315 МПа) после старения по такому режиму (таблица 5.12) делает его наиболее перспективным. Однако, высокотемпературное одноступенчатое старение (210°C) обеспечивает близкое сочетание предела текучести (299-300 МПа) и тока коррозии (0,16-0,19 мкА/см²). Наибольший предел текучести (319-327 МПа) достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C), при этом ток коррозии составил 0,16-0,82 мкА/см². Во всех случаях коррозионная стойкость новых композиций выше, чем коррозионная стойкость промышленных сплавов 7475 и АЦ4Мг состаренных на максимальную прочность.

Таблица 5.13. Значения электрохимического потенциала и тока коррозии после прокатки, закалки и старения

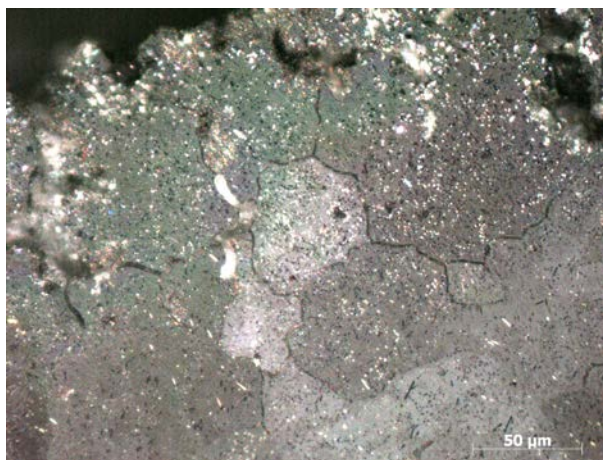
Сплав	Режим старения	E _{кор} , В	I _{кор} ,
Al3Zn3Mg3CuY	210°C, 1 ч	-0,705	0,23
Al3Zn3Mg3CuEr	210°C, 1 ч	-0,71	1,0
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	120°C, 72 ч	-0,731	7,59
	180°C, 10 ч	-0,772	0,34
	210°C, 2 ч	-0,699	0,19
	120°C, 72 ч + 210°C, 2 ч + 120°C, 10 ч	-0,718	0,82
	180°C, 10 ч + 210°C, 2 ч + 180°C, 3 ч	-0,734	0,14
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	120°C, 72 ч	-0,715	6,3
	180°C, 10 ч	-0,692	3,5
	210°C, 2 ч	-0,731	0,16
	120°C, 72 ч + 210°C, 2 ч + 120°C, 10 ч	-0,698	0,16
	180°C, 10 ч + 210°C, 2 ч + 180°C, 3 ч	-0,738	0,11
7475	120°C, 10 ч	-0,752	2,9
АЦ4Мг	120°C, 10 ч	-0,871	6,3

5.6 Характеристики физических и эксплуатационных свойств новых сплавов

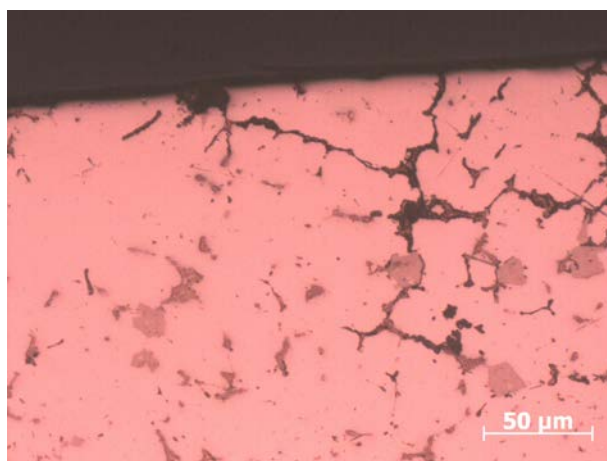
Для новых композиций литейных и деформируемых сплавов Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er) определены и представлены выше в данной главе результаты испытаний на растяжение при комнатной и повышенных температурах, определены длительная прочность и показатель горячеломкости для литейных сплавов, для всех композиций определена стойкость в условиях электрохимической коррозии.

В данном пункте представлены результаты определения некоторых физических (плотность, термическое расширение), эксплуатационных (износостойкость) и коррозионных (межкристаллитная) свойств.

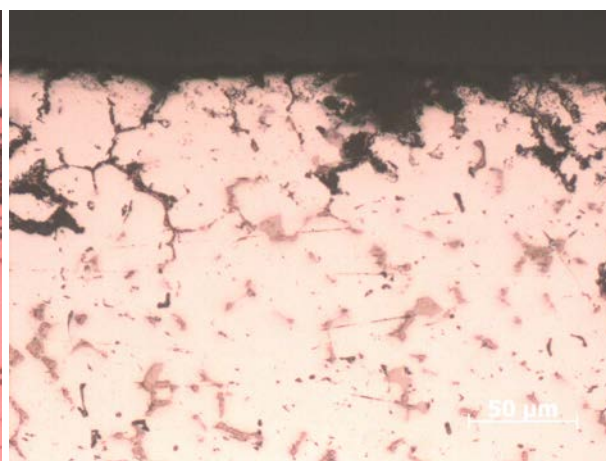
На рисунке 5.28 приведены микроструктуры, представляющие результаты испытаний на межкристаллитную коррозию литейных сплавов с 3,5 и 2,5% Zn/Mg/Cu после закалки и одноступенчатого старения при 210 °C. В качестве сплава сравнения использован промышленный сплав AM5. Глубина проникновения межкристаллитной коррозии в исследованных сплавах составила 50-100 мкм. Глубину проникновения коррозии можно определить по утолщенным границам зерен. В тоже время в сплаве сравнения AM5 глубина коррозии достигает до 200 мкм. Новые литейные сплавы с 3,5 и 2,5% Zn/Mg/Cu демонстрируют высокий уровень стойкости к межкристаллитной коррозии.



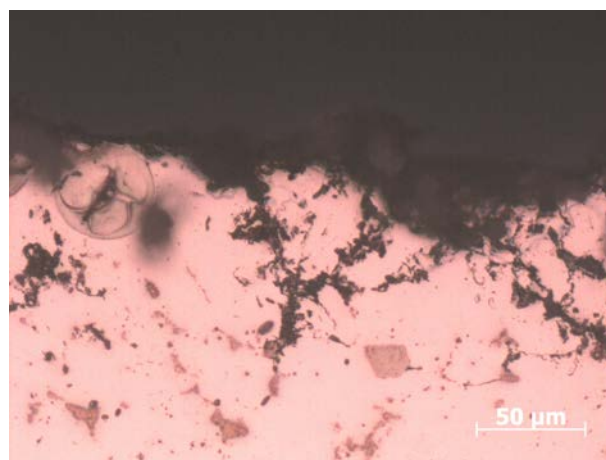
а



б



в



д

г

Рисунок 5.28. Микроструктура образцов сплавов AM5 (а), $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (б), $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (в), $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (г), $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (д) после ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию

Износостойкость новых литейных сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ [174] и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ после закалки и старения определена по показателю приведенного износа. В качестве сравнения проведен аналогичный эксперимент на промышленном сплаве АК7ч высокой износостойкости применяемом для литья частей двигателя внутреннего сгорания. В дополнение приведено сравнение с износостойкостью новых жаропрочных литейных и деформируемых сплавов системы Al-Cu-Yb(Gd)-Mg, структура которых близка к структуре изучаемых композиций. На рисунке 5.29 представлены результаты испытаний сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$, как зависимости коэффициента трения от дистанции пробега.

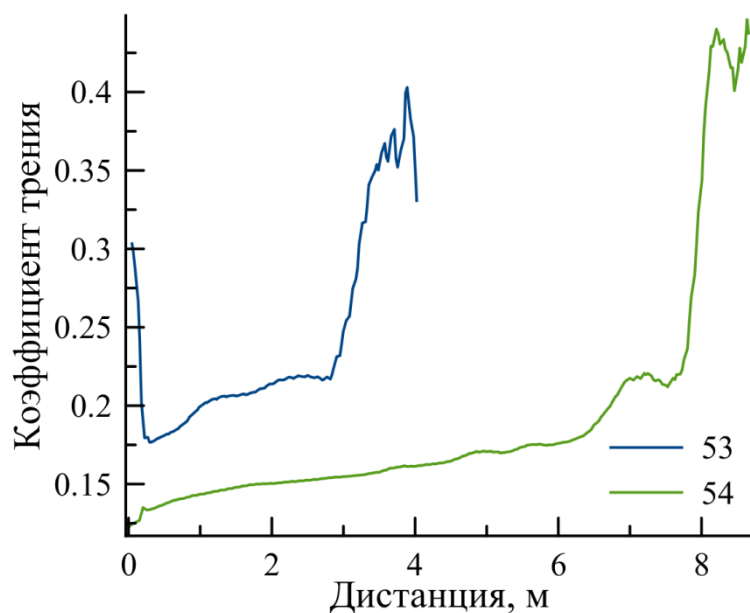
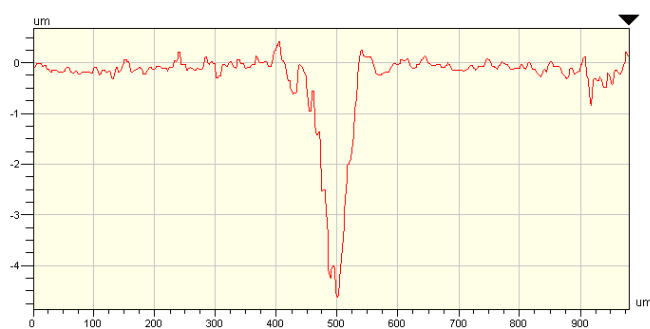
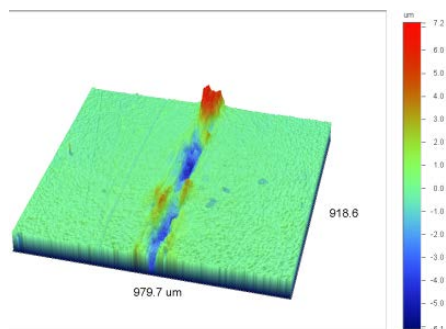


Рисунок 5.29. Зависимость коэффициента трения от дистанции пробега для сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (53) и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (54)

Кратер износа в плоскости и 3D проекции для сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ представлен на рисунке 5.30. По полученным данным рассчитана площадь кратера и приведенный износ, как отношение площади кратера к усилию и длине пробега. Новые литейные сплавы имеют в 4-6 раз меньший приведенный износ, чем промышленный силумин АК7ч. Приведенный износ сплавов $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ [174] и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ составил $(1,2-2,2) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$, в то время как для сплава АК7ч - $8 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ (таблица 5.14). По структуре новые сплавы $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ близки к сплавам Al-Cu-Yb(Gd)-Mg , но содержат большее количество основных твердорастворных упрочнителей Zn/Mg/Cu , что позволяет иметь им более высокую износостойкость.



а



б

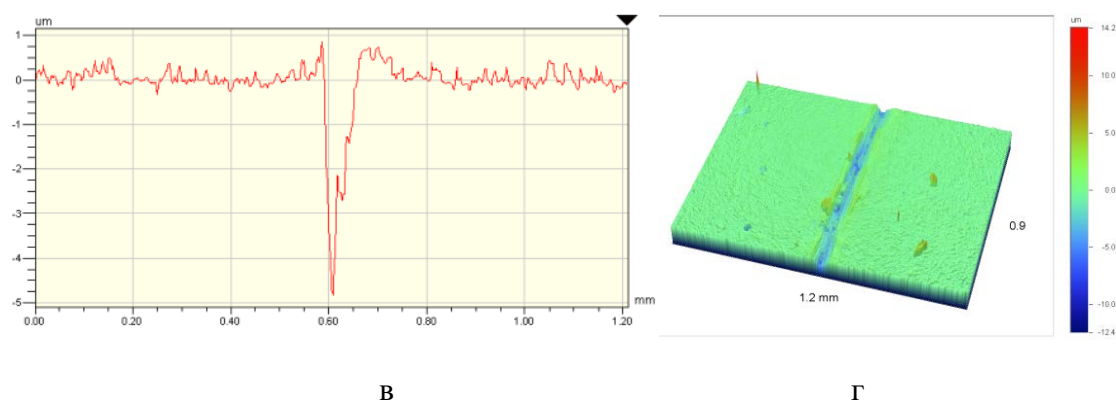


Рисунок 5.30. Изображение двумерного (а,в) и 3D- профиля (б,г) износа (а,в – двумерный, б,г – 3D) для сплавов Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr (а,б) и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr (в,г)

Таблица 5.14. Характеристики износа исследованных сплавов после износа

Образец	Площадь кратера, мкм ²	Приведенный износ, мм ³ /(Н×м)
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	210	$2,2 \times 10^{-3}$
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	200	$1,2 \times 10^{-3}$
Al-Cu-Yb(Gd)-Mg	400-900	$(2,0-4,5) \times 10^{-3}$
AK7ч	1600	$8,0 \times 10^{-3}$

В таблице 5.15 представлена плотность новых сплавов в состоянии после закалки и старения слитков и листов. Более легированные литейные сплавы имеют плотность 2,7964-2,7997 г/см³, а менее легированные деформируемые – 2,7331-2,7829 г/см³. Для сравнения плотность не самого легированного, т.е. не самого тяжелого сплава 7475 составляет 2,80 г/см³, а плотность сплава 7039 равна 2,73 г/см³. С учетом, что уровень прочности новых сплавов близок к сплаву 7039 (таблица 5.11), то они имеют примерно одинаковую удельную прочность.

Таблица 5.15. Плотность сплавов

Сплав	Состояние	Плотность, г/см ³
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	Литье, закалка и старение	2,7997
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr		2,7964
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	Литье, закалка, прокатка, закалка и старение	2,7331
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr		2,7829
7475 [171]	-	2,80
7039 [171]	-	2,73

Результаты определения КТР представлены в таблице 5.16. Для сравнения приведены свойства силуминов и сплава 242.0, эксплуатируемых при температурах около 200°C. Поршневые силумины с содержанием кремния 11-20% среди всех алюминиевых сплавов имеют наименьший КТР. Новый сплав Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина 336.0, аналог отечественного А12ММгН. Термическое расширение сплава Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr находится на уровне силумина АК7 (336.0).

Таблица 5.16. КТР новых сплавов после закалки и старения в интервале 20-200°C

Сплав	КТР (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuYCr	20,2
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuErCr	22,1
336.0 (12Si-2.5Ni-1Mg-1Cu) [171]	20
356 (АК7ч) [171]	22,5
242.0 (Al-4Cu-2Ni-2.5Mg) [171]	23,5

5.7 Технико-экономическое пояснение

Разработанные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Ti-Y(Er)-Fe-Si содержат в своем составе новые для промышленных алюминиевых сплавов легирующие элементы Y (0,3-1,1%) и Er (1,1-1,8%). В сравнение со всеми легирующими элементами в алюминиевых сплавах чистые металлы Y и Er дороже всех кроме Sc. Иттрий примерно в 70-80 раз дешевле скандия, а цена на эрбий примерно в 30 раз ниже [187]. Наиболее дорогостоящие легирующие элементы в алюминиевых сплавах кроме скандия – это никель и церий. В сравнение с ними иттрий примерно в 2-4 раза дороже Ni и Ce. В данном контексте цена новых композиций определяется в основном ценой на иттрий, или особенно эрбий, и новые сплавы не могут составить конкуренцию всем безскандиевым сплавам по стоимости материала. Однако в данном случае необходим точечный анализ эффективности по превышению характеристиках эксплуатационных свойств, особенно отличие в прочностных свойствах при комнатной и повышенной температурах и коррозионной стойкости, которое определяет срок службы. В такой совокупности новые композиции уже могут составить достойную конкуренцию промышленным аналогам. В дополнение для конечного изделия стоимость будут определять режимы термомодеформационной и термической обработок. Новые композиции отличаются высокой

технологичностью при прокатке за счет повышения солидуса при легировании иттрием или эрбием, что может снизить затраты на термомеханическую обработку. Максимальное упрочнение при старении может быть достигнуто после кратковременного старения при повышенной температуре, в отличие от высокопрочных сплавов, которым требуется длительное низкотемпературное старение. Снижение времени на термическую обработку является важным экономическим показателем. Безусловно, новые сплавы не готовы в настоящий момент заменить промышленные аналоги в серийном производстве, но они могут быть перспективны для получения отдельных изделий мелкосерийного производства для автомобильной и авиационной промышленности. В дополнение на данный момент нет промышленного производства лигатур Al-Y и Al-Er. Однако производство лигатур Al-Y и Al-Er аналогично производству промышленных лигатур Al-Sc, Al-Zr, Al-Ti. Лигатуры Al-Y и Al-Er можно получать металлургическим путем из солевых расплавов [188-190], по аналогии с получением лигатур из Al-Sc, Al-Zr, Al-Ti из фторкалиевых солей.

5.8 Выводы по Главе 5.

Исследована микроструктура, фазовый состав и механические свойства после литья, закалки и старения и после термомеханической обработки новых литейных и деформируемых сплавов Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er).

1. Хром распределяется между (Al), в котором содержится 0,2-0,3%, и первичными кристаллами. По результатам точечного анализа состава первичные кристаллы фазы могут быть записаны как $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Y,Ti)_xMg_yCr_y$ и $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Er,Ti)_xMg_yCr_y$ с учетом известных данных о тройных фазах и возможностях замещения атомов друг друга в решетке фаз.

2. Согласно теоретическим, расчетным и экспериментальным данным параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов $Al_3(Y,Zr)$ или $Al_3(Er,Zr)$ и $E(Al_{18}Mg_3Cr_2)$. В результате дополнительное легирование хромом снижает долю рекристаллизованного объема при 350°C практически на порядок (с 22-31% до 2,5-5%).

3. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость литейным сплавам $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr$ и $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr$. Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не

уступая после старения сплавам АМ5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) новые композиции имеют существенно большую прочность и лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) обеспечивает высокую прочность 312-331 МПа и низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см².

4. Новые деформируемые сплавы имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналий по пределу прочности, а дюраль по литейным свойствам (свариваемости) и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства (свариваемость). Наибольший предел текучести (319-327 МПа) достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C), при этом ток коррозии составил 0,16-0,82 мкА/см².

5. В дополнение новые композиции демонстрируют высокую стойкость к межкристаллитной коррозии, высокую износостойкость (выше сплава АК7ч). Плотность литейных сплавов составляет примерно 2,8 г/см³, а деформируемых – 2,73-2,78 г/см³. Сплав Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина А12ММгН, а термическое расширение сплава Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr находится на уровне силумина АК7ч.

Выводы по работе

Проведено детальное исследование микроструктуры, фазового состава и механических свойств новых сплавов системы $\text{Al}-(2,5-4,5)\text{Zn}-(2,5-4,5)\text{Mg}-(2,5-4)\text{Cu}-\text{Y}(\text{Er})$ при дополнительном легировании и оптимизации содержания основных легирующих элементов в литом и гомогенизированном состояниях, и после термомеханической обработки. С использованием методов термодинамических расчётов, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, атомно-зондовой томографии исследована структура, фазовый состав на микро и нано уровнях. Определены характеристики механических, коррозионных и физических свойств в зависимости от состава и режимов термической обработки.

1. Введение марганца в сплав $\text{AlZnMgCuY}(\text{Er})$ ($4,5\text{Zn}-4,5\text{Mg}-2,5\text{Cu}$) приводит к образованию фаз $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ и $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$ в дополнение к фазам $\text{T}(\text{Al,Zn,Mg,Cu})$, $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$, AlMgY , $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$, $\text{Al}_8(\text{Cu,Fe})_4\text{Er}$ и Al_3Er . При этом в новых фазах растворяется до 12 %Zn, который замещает атомы алюминия в решетке фаз. В некоторых частицах фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4(\text{Y})\text{Er}$ растворяется до 2%Fe. В процессе гомогенизации фазы, обогащенные иттрием или эрбием, практически не изменяют своей морфологии, а фаза Т растворяется и трансформируется в S (Al_2CuMg) фазу. При этом в равновесии с (Al) согласно расчетам присутствуют фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$. Микроструктурные исследования подтверждают наличие частиц в (Al), т.е. параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация. Протекание гетерогенизации обеспечивает большую на 7-15 HV твердость сплавам с марганцем в закаленном состоянии, но содержание Zn, Mg и Cu в твердом растворе после закалки снижено, что уменьшает упрочнение при старении.

2. Старение сплавов $\text{AlZnMgCuY}(\text{Er})$ и с добавкой Mn при температуре 150°C показывает большой прирост твердости в сплаве с эрбием при примерно одинаковом уровне твердости во всех сплавах. Перестаривание при 210 и 250°C протекает существенно быстрее в сплаве без добавок иттрия и эрбия, при примерно одинаковом уровне упрочнения. Сплавы с добавками Y или Er незначительно уступают по пределу текучести при повышенных температурах, что связано с меньшей легированностью алюминиевой матрицы, но имеют меньший показатель горячеломкости. Легированные марганцем сплавы практически не уступают по уровню предела текучести, а при повышении температуры до 300-350°C несколько превосходят безмарганцевые.

3. Сплавы $\text{AlZnMgCuY}(\text{Er})\text{Mn}$ после прокатки, закалки с 465°C и старения при 120°C имеют предел текучести более 410 МПа, предел прочности более 520 МПа и относительное удлинение более 10%. Полученные свойства выше чем в плакированных

листах высокопрочного сплава В95А и прутках свариваемых сплавов 1915 и 1925 и находятся на уровне прутков из сплава В95.

4. Микроструктура и фазовый состав слитков сплавов $\text{Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-0,2Zr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er)}$ существенно не отличается от оптимизируемых сплавов AlZnMgCuY(Er) ($4,5\text{Zn-4,5Mg-2,5Cu}$). Сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 4% демонстрируют хороший уровень литейных свойств, высокую прочность при комнатной и повышенных ($200-250^\circ\text{C}$) температурах, высокую коррозионную стойкость после закалки и старения. Основной недостаток невысокое относительное удлинение и технологическая пластичность из-за большого количества интерметаллидов в структуре и сильно легированной матрицы.

5. Введение Y(Er) в сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 3% приводит к повышению температуры солидуса и возможности применения двухступенчатой гомогенизации: $480^\circ\text{C}, 3\text{ч} + 520^\circ\text{C}, 6\text{ч}$. Гомогенизация на второй ступени способствует сфероидизации частиц фаз кристаллизационного происхождения. В процессе двухступенчатой гомогенизации формируются более дисперсные и термически стабильные дисперсоиды $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$ размером 20-60 нм, против $\text{L1}_2\text{-(Al}_3\text{Zr)}$ размером до 100 нм в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ после гомогенизации $480^\circ\text{C}, 3\text{ч}$. В результате литейные сплавы с 3% Zn/Mg/Cu демонстрирует существенно большее относительное удлинение при высокой прочности при комнатной температуре и 200°C и высокую длительную 100-часовую прочность при 200°C . По результатам моделирования горячей деформации и построения карт деформации сплавы с Y(Er) показывают высокую стабильность деформационного течения практически во всем исследованном диапазоне температур ($350-500^\circ\text{C}$) и скоростей ($0,01-10\text{ с}^{-1}$) деформации.

6. В сплавах с 3% Zn/Mg/Cu и Y(Er) сформировано существенно более мелкое зерно после отжига при 350°C , что обусловлено большей долей более дисперсных выделений $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ и $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$, являющихся эффективными антирекристаллизаторами. После прокатки, рекристаллизационного отжига, закалки и старения в сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ достигнуто отличное сочетание предела текучести ($\sigma_{0,2}=291-345\text{ МПа}$) и относительного удлинения (11-14,8%), что выше, чем в сплаве $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ ($\sigma_{0,2}=245-340\text{ МПа}$ при 6,8-12,5% пластичности).

7. По уровню коррозионной стойкости сплавы с 4% Zn/Mg/Cu и легированные Y или Er находятся между литейным сплавом АЦ4Мг и деформируемым сплавом 7475. Снижение концентрации основных легирующих элементов, приводит к снижению доли фаз кристаллизационного происхождения и продуктов старения. В результате коррозионная стойкость сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$, в структуре которых

нет фаз кристаллизационного происхождения образованных Zn/Mg/Cu, существенно выше.

8. Хром в сплавах Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-0,2Zr-0,2Cr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si-Y(Er) распределяется между (Al), в котором содержится 0,2-0,3%, и первичными кристаллами. По результатам точечного анализа состава первичные кристаллы фазы могут быть записаны как $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Y,Ti)_xMg_yCr_y$ и $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Er,Ti)_xMg_yCr_y$ с учетом известных данных о тройных фазах и возможностях замещения атомов разных элементов в решетке фаз. Согласно теоретическим, расчетным и экспериментальным данным параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов фаз $Al_3(Zr,Y)$ или $Al_3(Zr,Er)$ и $E(Al_{18}Mg_3Cr_2)$. В результате дополнительное легирование хромом снижает долю рекристаллизованного объема при 350°C практически на порядок (с 22-31% до 2,5-5%).

9. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость литейным сплавам $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr$ и $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr$. Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не уступая после старения сплавам AM5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) новые композиции имеют существенно большую прочность и лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) обеспечивает высокую прочность 312-331 МПа и низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см².

10. Новые деформируемые сплавы $Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuY(Er)Cr$ имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналии по пределу прочности, а дюраль по стойкости к образованию горячих трещин и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства. Наибольший предел текучести (319-327 МПа) достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C), при этом ток коррозии составил 0,16-0,82 мкА/см².

11. Новые композиции $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuY(Er)Cr$ демонстрируют высокую стойкость к межкристаллитной коррозии, высокую износостойкость (выше сплава АК7ч). Плотность литейных сплавов составляет примерно 2,8 г/см³, а деформируемых – 2,73-2,78 г/см³. Сплав $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr$ имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина А12ММгН, а термическое расширение сплава $Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr$ находится на уровне силумина АК7ч.

Список используемых источников

1. Gerchikova N.S., Fridlyander I.N., Zaitseva N.I., Kirkina N.N. Change in the structure and properties of Al–Zn–Mg alloys // *Met. Sci. & Heat Treat.* 1972. V. 14 (3). P. 233-236.
2. Золоторевский В.С. Микростроение и механические свойства литых алюминиевых сплавов: Дисс. док. техн. наук, М.: МИСиС, 1978.
3. Zou Y., Wu X., Tang S., Zhu Q., Song H., Guo M., Cao L. Investigation on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys with various Zn/Mg ratios // *J. of Mater. Sci. & Tech.* 2021. V. 85. P. 106-117.
4. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
5. Чеверикин В.В. Влияние эвтектикообразующих элементов на структуру и свойства высокопрочных сплавов системы Al-Zn-Mg. Дис. канд. техн. наук, М.: МИСиС, 2007.
6. Pan Y., Zhang D., Liu H., Zhuang L., Zhang J. Precipitation hardening and intergranular corrosion behavior of novel Al-Mg-Zn(-Cu) alloys // *J. of All. & Comp.* 2021. V. 853. 157199.
7. Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt%Zr-alloy // *Acta Metall.* 1969. V. 17. P. 269–278.
8. Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al₃Zr phase from an Al-Zr solid solution // *Acta Metall.* 1977. V. 25. P. 1039–1046.
9. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al-Ti and Al-Zr Alloys // *Metall. and Mater. Trans. A.* 2007. V. 38. P. 2552–2563.
10. Zolotarevskiy V.S., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for Promising Compositions for Developing New Multiphase Casting Alloys Based on Al–Zn–Mg Matrix Using Thermodynamic Calculations and Mathematic Modeling // *Phys. of Met. and Metall.* 2014. V. 115(3). P. 286–294.
11. Pozdniakov A.V., Zolotarevskiy V.S., Mamzurina O.I. Determining the hot cracking index of Al-Mg-Zn casting alloys calculated using the effective solidification range // *Int. J. of Cast Met. Res.* 2015. V. 28(5). P. 318-321.
12. Shurkin P.K., Akopyan T.K., Galkin S.P., Aleshchenko A.S. Effect of Radial Shear Rolling on the Structure and Mechanical Properties of a New-Generation High-Strength Aluminum Alloy Based on the Al – Zn – Mg – Ni – Fe System // *Met. Sci. & Heat Treat.* V. 60. P. 764–769.

13. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов // Изв. вузов. Цвет. Металл. 2009. № 4. С. 42-47.
14. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние отжига на электросопротивление и механические свойства холоднодеформированного сплава Al–0,6% (мас.) Zr // Цвет. Мет. 2009. №10. С. 65-68.
15. Souza P.H.L., de Oliveira C.A.S., do Vale Quaresma J.M. Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys // J. of Mater. Res. and Tech. 2018. V.7. P. 66–72.
16. Zakharov V.V., Fisenko I.A. Effect of Homogenization on the Structure and Properties of Alloy of the Al – Zn – Mg – Sc – Zr System // Met. Sci. & Heat Treat. 2018. V. 60. P. 354–359.
17. Mikhaylovskaya, A.V., Kotov, A.D., Pozdniakov, A.V., Portnoy, V.K. A high-strength aluminium-based alloy with advanced superplasticity // J. All. Comp. 2014. V. 599. P. 139-144.
18. Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Borisov A.A., Yakovtseva O.A., Portnoy V.K. High-strain-rate superplasticity of the Al–Zn–Mg–Cu alloys with Fe and Ni additions // Phys. of Met. and Metall. 2017. V. 118. P. 913-921.
19. Kotov A.D., A.V. Mikhaylovskaya, Portnoy V.K. Effect of the solid-solution composition on the superplasticity characteristics of Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Zr Alloys // Phys. of Met. and Metall. 2014. V. 115. P. 730-735.
20. Petrova A.N., Brodova I.G., Razorenov S.V., Shorokhov E.V., Akopyan T.K. Mechanical Properties of the Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy of Eutectic Type at Different Strain Rates // Phys. of Met. and Metall. 2019. V. 120. P. 1221-1227.
21. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Rasposienko D.Yu., Akopyan T.K. Structural Evolution in the Quenched Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy during Severe Plastic Deformation and Annealing // Phys. of Met. and Metall. 2020. V. 121. P. 899-905.
22. Shirinkina I.G., Brodova I.G. Annealing-Induced Structural–Phase Transformations in an Al–Zn–Mg–Fe–Ni Alloy after High Pressure Torsion // Phys. of Met. and Metall. 2020. V. 121. P. 344-351.
23. Pozdniakov A.V., Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // Mater. Sci. and Tech. 2018. V.34. №12, P. 1489-1496
24. Amer S.M., Barkov R.Y., Yakovtseva O.A., Pozdniakov A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys // Phys. of Met. and Metall. 2020. V. 121(5). P. 476-482.

25. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Sarsenbaev Zh., Amer S.M. and Prosviryakov A.S. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy // Phys. of Met. and Metall. 2019. V. 120(6). P. 614–619.
26. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy // Mater. Sci. and Eng. A. 2019. V. 758. P. 28-35.
27. Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdnyakov A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al-Cu-Er alloy // Mater. Sci. and Tech. 2020. V. 36(4). P. 453-459.
28. Amer S.M., Mikhaylovskaya A.V., Barkov R.Yu., Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Yakovtseva O.A., Glavatskikh M.V., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Pozdnyakov A.V. Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al-Cu-Er-Zr Alloy // JOM. 2021. V. 73(10). P. 3092–3101.
29. Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdnyakov A.V. Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu–Y–Zr Alloy // Phys. of Met. and Metall. 2020. V. 121(12). P. 1227–1232.
30. Amer S., Yakovtseva O., Loginova I., Medvedeva S., Prosviryakov A., Bazlov A., Barkov R. Pozdnyakov A. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al-Cu-Er-Mn-Zr Alloy // Appl. Sci. 2020. V.10. 5345.
31. Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdnyakov A.V. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al-Cu-Y and Al-Cu-Er systems // Phys. of Met. and Metall. 2021. V. 122. P. 908–914.
32. Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdnyakov A.V. Structure and properties of new wrought Al-Cu-Y and Al-Cu-Er based alloys // Phys. of Met. and Metall. 2021. V. 122. P. 915–922.
33. Алюминиевые сплавы. Metallovedenie алюминия и его сплавов. Справочное руководство. Изд-во «Металлургия», 1971, с. 352
Согласно литературным данным
34. Михеева В.И. Химическая природа высокопрочных сплавов алюминия с магнием и цинком. Изд-во АН СССР, 1974
35. В.С. Золоторевский, Н.А. Белов Metallovedenie литейных алюминиевых сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 376 с.
36. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справ. Изд. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р. и др – М.: Наука, 1977. – 228 с.

37. Фридляндер И.Н. Высокопрочные деформируемые алюминиевые сплавы. – М.: Оборонгиз, 1960. – 291 с.
38. Polmear I.J. Inst. Metals, 1960, v.89, p. 51
39. Фридляндер И.Н., Захаров А.М., Эдельман Н.Я. ЖНХ, 1961, т.6, №5, с.1165-1171
40. Гончар В.Н., Замоторин М.И. Металловедение и теория металлургических процессов. Труды Ленинградского политехнического института, 1955, № 180, с. 44-56
41. Zhiping Wang, Jiwei Geng, Peikang Xia etc. Phase transformation from η phase to S phase at grain boundary during annealing in rapidly-solidified Al-Zn-Mg-Cu alloy. // Materials Characterization Volume 195, January 2023, 112531
42. В. М. Глазов, Г. Т. Лазарев и Г. А. Корольков Металловедение и термическая обработка, 1959, вып. 7, с. 48
43. Фридляндер И.Н. и др. Металловедение и термическая обработка, 1965, №3, с.2
44. Химический портал «HIMIKATUS» URL: <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1>
45. Harrington R. Trans. Amer. Soc. Metals, 1949, V.4, p. 443-459
46. Елагин В.И. Металловедение легких сплавов. Изд-во «Наука», 1965, с.54
47. Shuhong Liu, Yong Du*, Hailin Chen. A thermodynamic reassessment of the Al-Y system. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 30 (2006) 334–340
48. K.A. Gschneidner, Jr. and F.W. Calderwood. The Al-Y (Aluminum-Yttrium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 10 No. 1, 1989
49. Lundin C.E. Jr and D.T.Klodt. Phase Equilibria in the Yttrium-Aluminum System. Trans. Q., 54, 168 (1961)
50. S.H. Liu, Y. Du, H.H. Xu, C.Y. He, J.C. Schuster, J. Alloys Compounds 2006
51. R.L. Snyder, Ph.D. Thesis, Iowa State University of Science and Technology, Ames, Iowa, USA, 1960, p. 46.
52. K.A.Gschneidner, Jr. and F.W.Calderwood, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 8, K.A. Gschneidner, Jr. and L.Eyring. Ed., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1986.
53. K.H.J. Buschow and J.H.N. van Vucht. The System Erbium-Aluminum and a Comparison with the System Yttrium-Aluminum. Z.Metallkd., 56, 9, 1965, Germany
54. The Al-Er (Aluminum-Erbium) System//By K.A. Gschneidner, Jr. and F.W. Calderwood Iowa State University
55. E.M.Savitskii, V.F. Terekhova and O.P.Naumkin. Erbium and its Alloys. Tsvetn. Metall., (1), 63, 1960
56. A. Meyer. On the Cubic and Rhombohedral Form of ErAl_3 . J. Less-common Met., 20, 353, 1970. German

57. Pan Tan, Yudong Sui, Haini Jin, Shu Zhu, Yehua Jiang, Lina Han. Effect of Zn content on the microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy with medium Zn content. *Journal of materials research and technology* 2022; 18: 2620-2630
58. И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, К.К. Портной, Н.А.Белов, Д.В.Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксёнов, Ю.В.Евсеев. *Металловедение: Учебник. В 2-х т. Т.II - М.: Издательский дом МИСиС, 2009. – 528 с.*
59. Cassell AM, Robson JD, Race CP, Eggeman A, Hashimoto T, Besel M. Dispersoid composition in zirconium containing Al-Zn-Mg-Cu (AA7010) aluminium alloy. *Acta Mater* 2019; 169:135-46.
60. Cai Y-h, Liang R-g, Su Z-p, Zhang J-s. Microstructure of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy with Mn addition. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2011;21(1):9-14.
61. Ghiaasiaan R, Amirkhiz BS, Shankar S. Quantitative metallography of precipitating and secondary phases after strengthening treatment of net shaped casting of Al-Zn-Mg-Cu (7000) alloys. *Mater Sci Eng, A* 2017;698:206-17.
62. Y. Ren, T. Wan, Y. Xu, K. Zhang, M. Zhang and J. Li, ‘Effects of stress aging treatment on the microstructure, mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy’, *Journal of Alloys and Compounds*, 2024;997:174686.
63. R. Li, B. Bian, G. Wilde, Y. Zhang, and S. V. Divinski, ‘Grain boundary diffusion in high-Zn-content Al alloys: Evidence of grain boundary phase transition induced by Zn segregation’, *Acta Materialia*, 2025;277:120205.
64. Chen S, Li J, Hu G-y, Chen K, Huang L. Effect of Zn/Mg ratios on SCC, electrochemical corrosion properties and microstructure of Al-Zn-Mg alloy. *J Alloys Compd* 2018, 757:259-64.
65. Dong P, Chen S, Chen K. Effects of Cu content on microstructure and properties of super-high-strength Al- 9.3Zn-2.4Mg-xCu-Zr alloy. *J Alloys Compd* 2019; 788:329-37.
66. Effect of Sc and Zr additions on corrosion behaviour of Al–Zn–Mg–Cu alloys. Yunjia Shi, Qinglin Pan, Mengjia Li, Xing Huang, BoLi. *Journal of Alloys and Compounds* 612 (2014) 42–50
67. M.J. Jones, F.J. Humphreys, Interaction of recrystallization and precipitation: the effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium, *Acta Mater.* 51 (2003) 2149–2159.
68. V.G. Davydov, T.D. Rostova, V.V. Zakharov, Yu.A. Filatov, V.I. Yelagin, Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 280 (2000) 30–36.
69. Y. Wang, R.K. Gupta, N.L. Sukiman, R. Zhang, C.H.J. Davies, N. Birbilis, Influence

of alloyed Nd content on the corrosion of an Al–5Mg alloy, *Corros. Sci.* 73 (2013) 181–187.

70. Y.D. He, X.M. Zhang, J.H. You, Effect of minor Sc and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Chin. J. Nonferrous Met.* 16 (2006) 1228–1235.

71. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, A.K. Mukhopadhyay, P. Schmuki, Environmental assisted cracking behavior of peak aged 7010 aluminum alloy containing scandium, *Metall. Mater. Trans. A* 36 (2005) 3257–3262.

72. H.C. Fang a,n, H. Chao b, K.H. Chen. Effect of Zr, Er and Cr additions on microstructures and properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Materials Science & Engineering A* 610 (2014) 10–16.

73. R.G. Song, W. Dietzel, B.J. Zhang, W.J. Liu, M.K. Tseng, A. Atrens, *Acta Mater.* 52 (16) (2004) 4727–4743.

74. D. Dumont, A. Deschamps, Y. Brechet, *Mater. Sci. Eng. A* 356 (2003) 326–336.

75. M.K. Cavanaugh, N. Birbilis, R.G. Buchheit, F. Bovard. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys. *Scripta Materialia* Volume 56, Issue 11, June 2007, Pages 995-998

76. M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, N. Birbilis. Evaluation of a simple microstructural-electrochemical model for corrosion damage accumulation in microstructurally complex aluminum alloys. *Engineering Fracture Mechanics* Volume 76, Issue 5, March 2009, Pages 641-650.

77. Yan-Ping Xiao, Qing-Lin Pan, Wen-Bin Li, Xiao-Yan Liu, Yun-Bin He. Influence of retrogression and re-aging treatment on corrosion behaviour of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Materials & Design* Volume 32, Issue 4, April 2011, Pages 2149-2156.

78. Lanping Huang, Kanghua Chen, Song Li. Influence of grain-boundary pre-precipitation and corrosion characteristics of inter-granular phases on corrosion behaviors of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Materials Science and Engineering: B* Volume 177, Issue 11, 25 June 2012, Pages 862-868.

79. Y. Deng, Z.M. Yin, K. Zhao, J.Q. Duan, J. Hu, Z.B. He, Effects of Sc and Zr microalloying additions and aging time at 120 °C on the corrosion behaviour of an Al–Zn–Mg alloy, *Corros. Sci.* 65 (2012) 288–298.

80. J.F. Li, Z.W. Peng, C.X. Li, Z.Q. Jia, W.J. Chen, Z.Q. Zheng, Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments, *Chin. J. Nonferrous Met.* 18 (2008) 755–762.

81. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5495–5499.

82. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, Role of coarse intermetallic particles on the stress corrosion cracking behavior of peak aged and over aged Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloys, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5458–5464.
83. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, R. Raman, A.K. Mukhopadhyay, Influence of multi-step aging on the stress corrosion cracking behavior of 7010 Al Alloy, *Corros.* 59 (2003) 881–889.
84. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, Enhancing stress corrosion cracking resistance in Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy through inhibiting recrystallization, *Eng. Fract. Mech.* 77 (2010) 249–256.
85. K.H. Chen, H.C. Fang, Z. Zhang, X. Chen, G. Liu, Effect of Yb, Cr and Zr additions on recrystallization and corrosion resistance of Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 497 (2008) 426–431.
86. O.N. Senkov, M.R. Shagiev, S.V. Senkova, D.B. Miracle. Precipitation of $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ particles in an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during conventional solution heat treatment and its effect on tensile properties. *Acta Materialia* Volume 56, Issue 15, September 2008, Pages 3723–3738.
87. H.C. Fang, K.H. Chen, X. Chen, H. Chao, G.S. Peng. Effect of Cr, Yb and Zr additions on localized corrosion of Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Corrosion Science* Volume 51, Issue 12, December 2009, Pages 2872–2877.
88. H.C. Fang, K.H. Chen, X. Chen, L.P. Huang, G.S. Peng, B.Y. Huang. Effect of Zr, Cr and Pr additions on microstructures and properties of ultra-high strength Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Materials Science and Engineering: A* Volume 528, Issues 25–26, 25 September 2011, Pages 7606–7615.
89. H.C. Fang a,n, H. Chao b, K.H. Chen. Effect of Zr, Er and Cr additions on microstructures and properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Materials Science & Engineering A* 610 (2014) 10–16.
90. S.P. Wen, K.Y. Gao, H. Huang, W. Wang, Z.R. Nie. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 574, 15 October 2013, Pages 92–97.
91. S.P. Wen, K.Y. Gao, Y. Li, H. Huang, Z.R. Nie. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy. *Scripta Materialia* Volume 65, Issue 7, October 2011, Pages 592–595.
92. Guosheng Peng, Kanghua Chen, Huachan Fang, Songyi Chen. A study of nanoscale $\text{Al}_3(\text{Zr,Yb})$ dispersoids structure and thermal stability in Al–Zr–Yb alloy. *Materials Science and Engineering: A* Volume 535, 15 February 2012, Pages 311–315.

93. Yongzhi Zhang, Wei Zhou, Haiyan Gao, Yanfeng Han, Kai Wang, Jun Wang, Baode Sun, Sunwang Gu, Weiren You. Precipitation evolution of Al–Zr–Yb alloys during isochronal aging. *Scripta Materialia* Volume 69, Issue 6, September 2013, Pages 477–480.
94. N. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tsuda, Y. Nakayama, *Scr. Metall.* 24 (1990) 505–508.
95. I.S. Virk, R.A. Varin, *Scr. Metall. Mater.* 1 (1991) 85–88.
96. H.C. Fang, P.J. Shang, L.P. Huang, K.H. Chen, G. Liu, X. Xiong, *Mater. Lett.* 75 (2012) 192–195.
97. S. Amer, O. Yakovtseva, I. Loginova, S. Medvedeva, A. Prosviryakov, A. Bazlov, R. Barkov, and A. Pozdniakov “The phase composition and mechanical properties of the novel precipitation-strengthening Al–Cu–Er–Mn–Zr alloy,” *Appl. Sci.* 10 (15), 5345–5353 (2020).
98. S. M. Amer, R. Yu. Barkov, and A. V. Pozdniakov, “Effect of Mn on the phase composition and properties of Al–Cu–Y–Zr alloy,” *Phys. Met. Metallogr.* 121, 1227–1232 (2020)
99. S. M. Amer, R. Yu. Barkov, A. S. Prosviryakov, and A. V. Pozdniakov. Structure and Properties of New Heat-Resistant Cast Alloys Based on the Al–Cu–Y and Al–Cu–Er Systems.
100. A.V. Pozdniakov and R. Yu. Barkov Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy.
101. Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior in Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.2Cr Alloy with Minor Yttrium Addition
102. Lei Zhang, Jiuqi Xie, Zixian Xiong, Chunyu Zhao. Refinement mechanism of large-size precipitates in as cast Al-Zn-Mg alloy under rolling. *Journal of Alloys and Compound.*
103. Q. D. Zhang, J. R. Zuo, Y. X. Xia, J. Tomczak, Z. Pater et al. investigation of hot deformation behavior and three-roll skew rolling process for hollow stepped shaft of Al-Zn-Mg-Cu alloy’, *Journal of Materials Research and Technology*, 2024; 32: 4106-4121.
104. D. H. Jeong, Y. S. Lee, H. W. Kim, Y. D. Kim, Q. Zang, and D. Feng, ‘Microstructure and mechanical properties of high-strength Al-Zn-Mg-Ni alloys with excellent twin-roll castability’, *Journal of Materials Research and Technology*, 2024; 33: 5064-5074.
105. Zhigang Li, Liang Chen, Jianwei Tang, Guoqun Zhao, Cunsheng Zhang. Response of mechanical properties and corrosion behavior of Al-Zn-Mg alloy treated by aging and annealing: A comparative study.
106. Dingling Yuan, Kanghua Chen, Songyi Chen, Liang Zhou, Jiangyu Chang, Lanping Huang, Youping Yi. Enhancing stress corrosion cracking resistance of low Cu-containing Al-Zn-Mg-Cu alloys by slow quench rate. *Materials & Design* Volume 164, 15 February 2019, 107558

107. Long Li, Lijun Wei, Yanjin Xu, Ling Mao, Sujun Wu. Study on the optimizing mechanisms of superior comprehensive properties of a hot spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Materials Science and Engineering: A* Volume 742, 10 January 2019, Pages 102-108.
108. Hao Qi, Xiao Yan Liu, Shun Xing Liang, Xi Liang Zhang, Hao Xuan Cui, Li Yun Zheng, Fei Gao, Qi Huai Chen. Mechanical properties and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag heat-resistant alloy modified by interrupted aging. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 657, 5 February 2016, Pages 318-324
109. Songyi Chen, Kanghua Chen, Guosheng Peng, Le Jia, Pengxuan Dong. Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy. *Materials & Design* Volume 35, March 2012, Pages 93-98.
110. J.R. Davis, *Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1999.
111. J. Thompson, E.S. Tonkins, V.S. Agarwala, A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7XXX aluminium alloys, *Mater. Perform.* 26 (1987) 45–52.
112. Wenchao Yang, Shouxun Ji, Qian Zhang, Mingpu Wang. Investigation of mechanical and corrosion properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy under various ageing conditions and interface analysis of η' precipitate. *Materials & Design* Volume 85, 15 November 2015, Pages 752-761.
113. Y. Xiao, Q. Pan, W. Li, X. Liu, Y. He, Influence of retrogression and re-aging treatment on corrosion behaviour of an Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Mater. Des.* 32 (2011) 2149–2156.
114. Y. Wang, Q. Pan, L. Wei, B. Li, Y. Wang, Effect of retrogression and reaging treatment on the microstructure and fatigue crack growth behaviour of 7050 aluminum alloy thick plate, *Mater. Des.* 55 (2014) 857–863.
115. D. Raabe, C.C. Tasan, E.A. Olivetti, Strategies for improving the sustainability of structural metals, *Nature*. 575 (2019) 64–74.
116. L. Stemper, M.A. Tunes, R. Tosone, P.J. Uggowitzer, S. Pogatscher, On the potential of aluminum crossover alloys, *Prog. Mater. Sci.* 124 (2022) 100873.
117. Z. Zhang, Y. Li, H. Li, D. Zhang, J. Zhang, Effect of high Cu concentration on the mechanical property and precipitation behavior of Al-Mg-Zn-(Cu) crossover alloys, *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 4585–4596.
118. L. Zhang, G. Peng, Y. Gu, S. Chen, J. Li, Composition optimization and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Si-Mn crossover alloys by orthogonal design, *Mater. Chem. Phys.* 307 (2023) 128216.

119. Z. Zhang, Y. Li, Y. Liu, H. Li, D. Zhang, J. Zhang, A novel Al-Mg-Zn(-Cu) crossover alloy with ultra-high strength, *Mater. Lett.* 347 (2023) 134640.
120. X. Zhang, C. Yang, L. Meng, Z. Chen, W. Gong, B. Sun, S. Zhao, D. Zhang, Y. Li, D. Zhou, The influence of precipitation on plastic deformation in a high Mg-containing AlMgZn-based crossover alloy: Slip localization and strain hardening, *Int. J. Plast.* 173 (2024) 103896.
121. B. Trink, I. Weißensteiner, P.J. Uggowitzer, K. Strobel, A. Hofer-Roblyek, S. Pogatscher, Processing and microstructure–property relations of Al-Mg-Si-Fe crossover alloys, *Acta Mater.* 257 (2023) 119160.
122. Z. Zhang, Z. Hao, H. Wang, D. Zhang, J. Zhang, Modifying the microstructure and stress distribution of crossover Al-Mg-Zn alloy for regulating stress corrosion cracking via retrogression and re-aging treatment, *Mater. Sci. Eng. A.* 884 (2023) 145564.
123. P. Tan, Z. Liu, J. Qin, Q. Wei, B. Wang, D. Yi, Enhanced corrosion performance by controlling grain boundary precipitates in a novel crossover Al-Cu-Zn-Mg alloy by optimizing Zn content, *Mater. Charact.* 208 (2024) 113615.
124. L. Ding, L. Zhao, Y. Weng, D. Schryvers, Q. Liu, H. Idrissi, Atomic-scale investigation of the heterogeneous precipitation in the E (Al₁₈Mg₃Cr₂) dispersoid of 7075 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156890.
125. H.C. Fang, K.H. Chen, X. Chen, H. Chao, G.S. Peng, Effect of Cr, Yb and Zr additions on localized corrosion of Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2872–2877.
126. H.C. Fang, H. Chao, K.H. Chen, Effect of Zr, Er and Cr additions on microstructures and properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 610 (2014) 10–16.
127. M. Wang, L. Huang, K. Chen, W. Liu, Influence of minor combined addition of Cr and Pr on microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of an ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy, *Micron.* 104 (2018) 80–88.
128. X. Lin, T. Yao, L. Peng, Multi-alloying effect of Ti, Mn, Cr, Zr, Er on the cast Al-Zn-Mg-Cu alloys, *Mater. Charact.* 201 (2023) 112984.
129. G. LIN, X. ZHENG, W. YANG, D. FENG, D. PENG, Study on the hot deformation behavior of Al-Zn-Mg-Cu-Cr aluminum alloy during multi-stage hot compression, *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 22 (2009) 110–116.
130. H.C. Fang, K.H. Chen, X. Chen, L.P. Huang, G.S. Peng, B.Y. Huang, Effect of Zr, Cr and Pr additions on microstructures and properties of ultra-high strength Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7606–7615.
131. G. Peng, K. Chen, H. Fang, S. Chen, Effect of Cr and Yb additions on microstructure and properties of low copper Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy, *Mater. Des.* 36 (2012) 279–283.

132. H.C. Fang, F.H. Luo, K.H. Chen, Effect of intermetallic phases and recrystallization on the corrosion and fracture behavior of an Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Yb-Cr alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 684 (2017) 480–490.
133. G. LIN, Z. ZHANG, H. ZHANG, D. PENG, J. ZHOU, Study on the hot deformation behaviors of Al-Zn-Mg-Cu-Cr aluminum alloy, *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 21 (2008) 109–115.
134. H. Yongdong, Z. Xinming, C. Zhiqiang, Effect of Minor Cr, Mn, Zr, Ti and B on Grain Refinement of As-Cast Al-Zn-Mg-Cu Alloys, *Rare Met. Mater. Eng.* 39 (2010) 1135–1140.
135. Z. An, W. Yang, H. Zhan, B. Hu, Q. Wang, S. Matsumura, G. Sha, On the strengthening effect of Al-Cr-Si dispersoid in an Al-Si-Mg-Cu casting alloy with Cr addition, *Mater. Charact.* 166 (2020) 110457.
136. R.I. Arriaga-Benitez, M. Pekguleryuz, The synergistic effects of nano-sized α -Al(Mn,Cr,Fe)Si and Al-Si-Zr dispersoids on the creep behavior Al-Si-Mg-Cu (Mn, Cr, Zr) diesel engine alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 872 (2023) 144949.
137. K. KNIPLING, Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450–600°C, *Acta Mater.* 56 (2008) 1182–1195.
138. C. Wei, Y. Zhan, Phase-Equilibrium Investigation of the Al-Cr-Er Ternary System at 773 K (500 °C), *Metall. Mater. Trans. A.* 50 (2019) 2956–2970.
139. V. Raghavan, Al-Cr-Cu (Aluminum-Chromium-Copper), *J. Phase Equilibria Diffus.* 29 (2008) 169–170.
140. V. Raghavan, Al-Er-Mg (Aluminum-Erbium-Magnesium), *J. Phase Equilibria Diffus.* 28 (2007) 461–463.
141. P. Rogl, S. Stiltz, F.H. Hayes, The Al-Cr-Mg system (aluminum-chromium-magnesium), *J. Phase Equilibria.* 13 (1992) 317–323.
142. K. Cheng, J. Zhou, J. Zhao, S. Tang, Y. Yang, Thermodynamic Description of the Al-Mg-Y System, in: 2018: pp.
143. F.Y. Zhang, M.F. YAN, Y. You, C.S. Zhang, H.T. Chen, Prediction of elastic and electronic properties of cubic Al₁₈Ti₂Mg₃ phase coexisting with Al₃Ti in Al-Ti-Mg system, *Phys. B Condens. Matter.* 408 (2013) 68–72.
144. Voort G. Vander, Color metallography Vol. 9 ASM handbook / G. Vander Voort // *Metallography and Microstructures.* – 2004. – Vol. 9. – P. 493-512
145. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение
146. ГОСТ 2999-75 Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу

147. ГОСТ 25.503-97 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов
148. ГОСТ 9.021-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий и сплавы алюминиевые.
149. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A. V. Pozdniakov. The Effects of Yttrium and Erbium on the Phase Composition and Aging of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr Alloy with a High Copper Content. *Physics of Metals and Metallography* 123 (6) (2022) 617–623.
150. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Novel Cast and Wrought Al-3Zn-3Mg-3Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Improved Heat Resistance. *Metals* 13 (2023) 909.
151. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. The Structure and Properties of Sheets of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er) Alloy Doped with Manganese. *Physics of Metals and Metallography* 124(6) (2023) 616-622.
152. Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V., Tkachuk E., Zolotarevskiy V.S. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr-Sc alloy with low Sc content // *Mat. Let.* 2018. V. 217. P. 135-138.
153. Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Iron and Silicon Impurities on Phase Composition and Mechanical Properties of Al–6.3Cu–3.2Y Alloy // *Phys. of Met. and Metall.* 2020. V.121(10). P. 1002–1007.
154. Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Impurities on the Phase Composition and Properties of a Wrought Al–6% Cu–4.05% Er Alloy // *Phys. of Met. and Metall.* 2020. V.121(5). P. 495–499.
155. Amer S., Yakovtseva O., Loginova I., Medvedeva S., Prosviryakov Al., Bazlov A, Barkov R. Pozdniakov A. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al-Cu-Er-Mn-Zr Alloy // *Appl. Sci.* 2020. V.10. 5345.
156. ГОСТ 21631-76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. ТУ.
157. ГОСТ 21488-97. Прутки Прессованные из алюминиевых сплавов. ТУ
158. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel cast heat resistant Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er) alloy. *Metallurgist* 67 (9-10) (2024) 1279-1292.
159. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Phase Composition of Novel Crossover Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Equal Zn/Mg/Cu Ratio and Cr Addition. *Metals* 14 (2024) 547.

160. Glavatskikh M.V.; Gorlov L.E.; Loginova I.S.; Barkov R.Y.; Khomutov M.G.; Churyumov A.Y.; Pozdniakov A.V. Effect of Er on the Hot Deformation Behavior of the Crossover Al₃Zn₃Mg₃Cu_{0.2}Zr Alloy. *Metals* 14 (2024) 1114.
161. Liu, X.; Wang, B.; Li, Q.; Wang, J.; Zhang, C.; Xue, C.; Yang, X.; Tian, G.; Liu, X.; Tang, H. Quantifying the Effects of Grain Refiners Al-Ti-B and La on the Microstructure and Mechanical Properties of W319 Alloy. *Metals (Basel)*. 2022, 12, 627
162. Zou Y., Wu X., Tang S., Zhu Q., Song H., Cao L. Co-precipitation of T' and η' phase in Al-Zn-Mg-Cu alloys // *Materials Characterization*, 2020, V. 169, 110610.
163. Hou S., Liu P., Zhang D., Zhang J., Zhuang L. Precipitation hardening behavior and microstructure evolution of Al-5.1 Mg-0.15Cu alloy with 3.0Zn (wt.%) addition // *J. Mater. Sci.*, 2018, V.53 (5), P. 3846-3861
164. Zhong, H.; Li, S.; Wu, J.; Deng, H.; Chen, J.; Yan, N.; Chen, Z.; Duan, L. Effects of retrogression and re-aging treatment on precipitation behavior, mechanical and corrosion properties of a Zr+Er modified Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Mater. Charact.* 2022, 183, 111617,
165. Zhang, Z.; Li, D.; Li, S.; Deng, H.; Zhang, S.; Fang, J.; Yuan, H.; Deng, B.; Qi, L. Effect of direct aging treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of a Si-Zr-Er modified Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by selective laser melting technology. *Mater. Charact.* 2022, 194, 112459.
166. Wang, Y.; Wu, X.; Cao, L.; Tong, X.; Couper, M.J.; Liu, Q. Effect of trace Er on the microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys during heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A* 2020, 792, 139807,
167. Lu, J.-T.; Huang, H.; Wu, H.; Wen, S.-P.; Gao, K.-Y.; Wu, X.-L.; Nie, Z.-R. Mechanical properties and corrosion behavior of a new RRA-treated Al-Zn-Mg-Cu-Er-Zr alloy. *Rare Met.* 2023, 42, 672–679
168. Huang, Y.; Zhang, C.; Ma, Y.; Liu, Y. Effects of homogenization on the dissolution and precipitation behaviors of intermetallic phase for a Zr and Er containing Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2020, 30, 47–53.
169. Li, J.; Zhang, Y.; Li, M.; Hu, Y.; Zeng, Q.; Zhang, P. Effect of combined addition of Zr, Ti and Y on microstructure and tensile properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Mater. Des.* 2022, 223, 111129
170. J.G. Kaufman. Properties of aluminum alloys: tensile, creep, and fatigue data at high and low temperatures. ASM international. 1999
171. ASM International Handbook Committee ASM Handbook Vol. 2: Properties and selection--nonferrous alloys and special-purpose materials; 2001; ISBN 0871700077.

172. C. Zener, J. H. Hollomon, Effect of strain rate upon plastic flow of steel, *J. Appl. Phys.* 15 (1944) 22–32
173. Y.V.R.K. Prasad, H.L. Gegel, S.M. Doraivelu, J.C. Malas, J.T. Morgan, K.A. Lark, D.R. Barker, Modeling of dynamic material behavior in hot deformation: Forging of Ti-6242, *Metall. Trans. A* 15 (1984) 1883–1892
174. M.V. Glavatskikh, S.M. Konovalova, D.G. Chubov, M.G. Khomutov, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Novel cast heat resistant crossover Al-Zn-Mg-Cu-Y-Zr-Cr alloy with improved corrosion and wear behavior, and low thermal expansion. *Journal of Alloys and Compounds* 1033 (2025) 181286.
175. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, A. V. Pozdniakov. Effect of retrograin and re-aging on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Er alloy. *Metallurgist* 68 (2024) 702–710.
176. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, I.S. Loginova, R.Y. Barkov, M.G. Khomutov, A.Y. Churyumov, A.V. Pozdniakov. Effect of Er on the Hot Deformation Behavior of the Crossover Al₃Zn₃Mg₃Cu_{0.2}Zr Alloy. *Metals* 14 (2024) 1114.
177. Yongdong, Zhang Xinming, Cao Zhiqiang, Effect of Minor Cr, Mn, Zr, Ti and B on Grain Refinement of As-Cast Al-Zn-Mg-Cu Alloys, *Rare Metal Materials and Engineering*, Volume 39, Issue 7, 2010, Pages 1135-1140.
178. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of chromium on microstructure and mechanical properties of the Al-Cu-Er-Zr alloy. *Metallurgist* (2024).
179. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn substitution on Cr in the Al-Cu-Er-Mg-Zr-Fe-Si-Ti cast alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 983, 173958.
180. Knipling K. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450–600°C. *Acta Materialia*. 2008. V. 56. P. 1182–1195
181. Wei C., Zhan Y. Phase-Equilibrium Investigation of the Al-Cr-Er Ternary System at 773 K (500 C) // *Metallurgical And Materials Transactions A*. 2019. V. 50A. P. 2956-2970
182. Raghavan V. Al-Cr-Cu (Aluminum-Chromium-Copper) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2012. V. 33.
183. Raghavan V. Al-Er-Mg (Aluminum-Erbium-Magnesium) // *J Phs Eqil and Diff*. 2007. V. 28. P. 461–463.
184. Rogl P., Stiltz S., Hayes F.H. The Al-Cr-Mg system (aluminum-chromium-magnesium). *JPE*. 1992. V. 13. P. 317–323

185. Cheng, K., Zhou, J., Zhao, J., Tang, S., Yang, Y. (2018). Thermodynamic Description of the Al–Mg–Y System. In: Han, Y. (eds) *Advances in Materials Processing*. CMC 2017. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore.
186. Korniyenko, K., Meleshevich, K., Samelyuk, A. et al. Phase Equilibria in the Al-Ti-Cr System During Solidification. *J. Phase Equilib. Diffus.* 43, 427–447 (2022)
187. Das S., Gaustad G., Sekar A., Williams E. Techno-economic analysis of supercritical extraction of rare earth elements from coal ash. *J. Clean. Prod.*, 2018, Vol. 189. P. 539-551.
188. Kosov Y.I., Bazhin V.Y. Synthesis of an Aluminum–Erbium Master Alloy from Chloride–Fluoride Melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, V. 2018(2), P. 139-148.
189. Kosov Y.I., Bazhin V.Y. Features of Phase Formation During Aluminothermal Preparation of Aluminum-Erbium Master Alloy. *Metallurgist*, 2018, V. 62(5-6), P. 440–448.
190. Kosov Y.I., Bazhin V.Y. Preparation of novel Al-Er master alloys in chloride-fluoride melt. *Materials Science Forum*, 2018, V. 918, P. 21–27.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2838533

Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu- Zr-Cr-Y(Er) (варианты)

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский технологический
университет "МИСИС" (RU)*

Авторы: *Поздняков Андрей Владимирович (RU), Барков Руслан
Юрьевич (RU), Главатских Мария Владимировна (RU),
Горлов Леонид Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2024118428

Приоритет изобретения 02 июля 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 апреля 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 02 июля 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

 М.Р. Филонов

«10» сентября 2025 г.

АКТ

**о внедрении (использовании) результатов диссертационного исследования
в учебный процесс**

Результаты диссертационного исследования Главатских Марии Владимировны на тему «Новые литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu с редкоземельными металлами», выполненного на кафедре металловедения НИТУ МИСИС под руководством к.т.н., доцента Позднякова Андрея Владимировича, внедрены в учебный процесс по направлениям подготовки студентов бакалавриата и магистратуры по следующим дисциплинам:

- Методы исследования свойств металлов и сплавов , 22.03.02 Metallurgy;
- Металловедение цветных, редких и драгоценных металлов, направление подготовки 22.03.02 Metallurgy;
- Metallic materials: structure, properties and application, направление подготовки 22.04.02 Metallurgy.

Заведующий кафедрой МЦМ

А.Н. Солонин

Доцент, к.т.н.

А.В. Поздняков

